

DURCH BORSÄUREESTER
KATALYSIERTE REDUKTIONEN
MIT EINFACHEN HYDRIDEN

von
HORST JÄGER
aus Auerbach/Opf.





Digitized by the Internet Archive
in 2026

DURCH BORSÄUREESTER
KATALYSIERTE REDUKTIONEN
MIT EINFACHEN HYDRIDEN

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

H o r s t J ä g e r

aus
Auerbach/Opf.

7542 / 161

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität
Erlangen



Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1960

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Specht

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. Dann

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
Februar 1958 bis April 1960 im Institut
für organische Chemie der Universität Erlangen
ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Gerhard Hesse

danke ich für die Überlassung des Themas, für
seine freundliche Unterstützung und wertvollen
Ratschläge, die er zu dieser Arbeit gegeben hat.

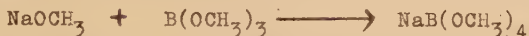
INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
<u>EINLEITUNG</u>	1
<u>THEORETISCHER TEIL</u>	5
I. Umsetzung von Natriumhydrid bzw. Lithiumhydrid mit Borsäureestern	5
a) Beschaffenheit des Natriumhydrids	5
b) Darstellung der Borsäureester	6
c) Natriumhydrid und Borsäuretrimethylester	7
d) Natriumhydrid, Lithiumhydrid und Triisopropylborat	12
e) Natriumhydrid, Lithiumhydrid und Tri-t-butylborat	14
II. Versuch zur Darstellung des Calciumtrimethoxyborhydrids durch doppelte Umsetzung aus dem Natriumtrimethoxyborhydrid und Calciumchlorid in Dimethylformamid	21
III. Darstellung von N,N-Dimethylborazan aus Natriumboratanat und Dimethylformamid	31
IV. Reduktionen mit Natriumhydrid bei Gegenwart katalytischer Mengen des Borsäuretri-t-butylesters	39
a) im Dimethyl- bzw. Diäthyläther des Diglykols	39
b) im Autoklaven mit Tetrahydrofuran und Glykoldimethyläther als Lösungsmittel	43
V. Reduktionen mit Natriumtriisopropylborhydrid in überschüssigem Triisopropylborat	57
<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	58
Behandlung der Lösungsmittel	58
Darstellung von Triisopropylborat	58
Darstellung von Natriumtrimethoxyborhydrid nach dem Extraktionsverfahren	59
Darstellung von Natriumtriisopropoxyborhydrid	60
Darstellung von Lithiumtriisopropoxyborhydrid	60
Darstellung von Natriumtri-t-butoxyborhydrid	61

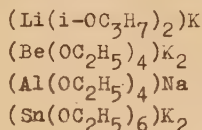
	Seite
Umsatz von Lithiumhydrid mit Tri-t-butylborat	62
Doppelte Umsetzung von Natriumtrimethoxyborhydrid und Calciumchlorid in Dimethylformamid	63
Darstellung von N,N-Dimethylborazan	64
Reduktion mit Natriumhydrid und Tri-t-butylborat in Diglyme	65
Reduktion von Benzaldehyd mit Lithiumhydrid ohne Esterzusatz	66
Einwirkung von Lithiumhydrid und Tri-t-butylborat auf Cyclohexanon	67
Reduktion von Nitrobenzol mit Natriumhydrid und katalytischen Mengen Aluminiumäthylat	68
Katalytische Reduktion von Benzaldehyd mit Natriumhydrid im Autoklaven	68
Reaktion von Benzaldehyd mit Natriumhydrid ohne Esterzusatz, aber mit aufgepreßtem Kohlendioxyd	69
Reduktion von Acetophenon mit Natriumhydrid und Borsäuretri-t-butylester im Autoklaven	70
Reduktion von Cyclohexanon mit Natriumhydrid und Borsäuretri-t-butylester im Autoklaven	72
Reduktion des Natriumenolats von 2-Methylcyclohexanon-1 mit Natriumhydrid und Ester	75
Reduktion von Benzophenon mit Natriumhydrid und katalytischen Mengen Ester im Autoklaven	77
Reduktion von Benzanil	77
Reduktion von Cyclohexanonanil	78
Reduktionen mit Natriumtriisopropoxyborhydrid in überschüssigem Triisopropylborat	78
Reduktion von Acetophenon	79

Einleitung:

Natriumalkoholat vereinigt sich mit dem Borsäuretrimethylester zum Natriumtetramethoxyborat.



Diesen Alkoxosalzen haben Hans Meerwein und Theodor Bersin eine ausführliche Untersuchung gewidmet.¹⁾ Sie haben eine Fülle derartiger Komplexverbindungen dargestellt, von denen einige aufgeführt werden:



Die Bildung erfolgt in der Weise, daß sich das Alkoxylium des stärker polar gebauten Alkoholats mit dem weniger polar gebauten Alkoholat oder Orthosäureester zu dem komplexen Anion vereinigt. Die Beständigkeit dieser Alkoxosalze ist um so größer, je größer der Unterschied im elektrochemischen Charakter der beiden sich addierenden Alkoholate ist. Deshalb zeichnen sich auch die Alkoxosalze, die durch Vereinigung von einem Alkalialkoholat mit einem Orthoester der Borsäure oder des Aluminiumhydroxyds entstehen, durch eine bemerkenswerte Beständigkeit aus. Die Bindung des Natriumalkoholats an den Orthoester ist eng mit einer Änderung der Reaktionsfähigkeit des Natriumalkoholats verbunden. So reagieren Alkalialkoholate mit Jodalkylen gemäß der Williamsonschen Äthersynthese. Zu dieser Reaktion ist aber das Natriumtetraalkoxyborat nicht befähigt. Alkalialkoholate führen in alkoholischer Lösung zur Menthoninversion. Bei Zusatz von Borsäureester nimmt die Geschwindigkeit der Inversion ab, weil die Alkoxyanionen komplex gebunden werden. Auch hinsichtlich der Löslichkeit ergeben sich bemerkenswerte Unterschiede.

1) Liebigs Ann.Chem. 476, 113 (1929)

So lösen sich die Alkoxosalze durchwegs leichter in organischen Lösungsmitteln als die zu ihrem Aufbau verwendeten Alkalialkoholate.

Von diesen Alkoxosalzen führt nur ein kleiner Schritt, nämlich der Ersatz der Alkalialkoholate durch Alkalihydride, zu den Alkoxy-boranaten bzw. -alanaten.

Diesen Untersuchungen ist die Entdeckung des Lithiumaluminiumhydrids²⁾ und des Natriumboranats³⁾ zu verdanken. Diese beiden, der anorganischen Chemie entlehnten Verbindungen, haben das Rüstzeug des präparativ arbeitenden Organikers wesentlich bereichert.

Die Anlagerung des Natriumhydrids an den Borsäureester ist von einer Änderung der Reaktionsfähigkeit des Hydrids begleitet. So ist das Natriumhydrid an der Luft selbstentzündlich, der Komplex hingegen nicht. Natriumhydrid wird von Wasser explosionsartig zersetzt, der Komplex ist darin unter Umständen ohne Zersetzung löslich. Kohlendioxyd wird von Natriumhydrid erst bei sehr hohen Temperaturen angegriffen⁴⁾, das Methoxyborhydrid hingegen reduziert das gasförmige Kohlendioxyd unter wesentlich milderen Bedingungen⁵⁾. Gegenüber organischen Substanzen entfaltet das Natriumhydrid vorwiegend kondensierende Wirkungen⁶⁾, während der Komplex reduzierend wirkt. Für das Natriumhydrid ist kein Lösungsmittel bekannt, hingegen lösen sich die Alkoxyborhydride, je nach den Alkoholresten, in Äthern, Alkoholen und sogar Wasser.

Diese Unterschiede sind mit der verschiedenen Bindungsart des Hydrids verknüpft. Das Natriumhydrid bildet ein Ionen-gitter. Den positiven Natriumionen stehen die negativ ge-

2) A.E. Finholt, A.C. Bond j. und H.I. Schlesinger
J. Am. Chem. Soc. 69, 1199 (1947)

3) H.C. Brown, H.I. Schlesinger und J. Sheft J. Am. Chem. Soc.
75, 192 (1953)

4) H. Moissan, Ann. Chim. Phys. 6, 304 (1905)

5) I. Sheft, Dissertation 1944, Universität von Chikago

6) L. Hansley und Carlisle, Chem. Eng. News 1945, 1332

ladenen Hydridionen gegenüber und der Zusammenhalt wird durch elektrostatische Kräfte bewirkt. In den Alkoxyborhydriden ist das Hydrid durch eine homöopolare Bindung an das Bor geknüpft. Vereinfachend kann man sagen: Ist das Hydrid im festen Zustand ionisch gebunden, so reagiert es gegenüber organischen Substanzen hauptsächlich kondensierend und ist extrem empfindlich gegenüber protonenhaltigen Lösungsmitteln. Ist hingegen das Hydrid durch ein Elektronenpaar mit dem Bor oder Aluminium verbunden, so zeigt es gegenüber organischen Substanzen reduzierende Eigenschaften und die kondensierende Wirkung ist zurückgedrängt. Wasser zersetzt das Alanat sofort im Gegensatz zum Boranat. Dies läßt sich mit dem stärker metallischen Charakter des Aluminiums im Vergleich zum Bor in Einklang bringen. Dadurch wird der ionische Anteil der Al-H Bindung erhöht und eine Annäherung an den Bindungszustand des Natriumhydrids bewirkt.

Die Liganden, die neben dem Wasserstoff noch an das Zentralatom gebunden sind, beeinflussen die Bindung des Hydrids und verändern somit dessen Reaktionsfähigkeit. Diese feinen Unterschiede wären gewiß nicht so sorgfältig herausgearbeitet worden, wenn damit nicht präparative Vorteile verbunden gewesen wären. Das Lithiumaluminiumhydrid reduziert Säurederivate im allgemeinen zu den entsprechenden Alkoholen oder Aminen. Großes Interesse beanspruchen diese Reduktionen, die auf der Aldehydstufe stehen bleiben. Die Reduktion von aromatischen Nitrilen führt über die Aldimine nach Hydrolyse zu den Aldehyden⁷⁾. Dieses Reduktionsmittel führt bei aliphatischen Aldehyden überwiegend zu Kondensationsprodukten. Die entsprechende Lithiumverbindung gestattet diese Reduktion⁸⁾. Dies zeigt sehr anschaulich, daß nicht nur die in gleicher Sphäre gebundenen Liganden die Reaktionsfähigkeit des Hydrids beeinflussen, sondern auch das dem Anion zugeordnete Kation. Ersetzt man im Triäthoxyaluminiumhydrid die Äthoxygruppen durch t-Butoxy-, so erhält man ein Reduk-

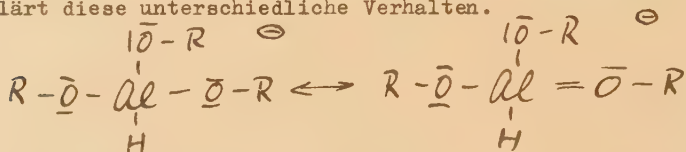
7) G. Hesse und R. Schrödel, Liebigs Ann. Chem. 607, 24 (1957)

8) H.C. Brown, C.J. Shoaf und C.P. Garg, Tetrahedron Letters 1959, Nr. 3,9

tionsmittel, das bei tiefen Temperaturen Säurechloride in die Aldehyde umwandelt⁹⁾. Das Diäthoxyaluminiumhydrid gestattet die Reduktion der Dimethylamide zu den Aldehyden¹⁰⁾. Auch die Abwandlung des Substrats kann den Ablauf der Reduktion beeinflussen. So werden die N-Methylanilide durch Lithiumaluminiumhydrid ebenfalls nur bis zur Aldehydstufe reduziert.¹¹⁾

Während der Austausch von Hydrid- gegen Alkoxyllionen bei den Aluminiumkomplexen die reduzierende Kraft der noch verbleibenden Hydridliganden⁹⁾ vermindert, ist es bei den Boranaten umgekehrt. Das Natriumtriisopropoxyborhydrid greift im Gegensatz zum Natriumboratanat auch Ester an¹²⁾.

Das Natriumtri-t-butoxyborhydrid wird in der Kälte vollständig durch Wasser zersetzt. Die Mesomerielehre erklärt diese unterschiedliche Verhalten.



Ein freies Elektronenpaar am Sauerstoff kann eine Doppelbindung zum Aluminium hin ausbilden. Dies geht beim Bor nicht, da sich sein Oktett nicht "aufweiten" läßt. Hier wirken die Elektronenwolken der Alkoxygruppe hydridverdrängend.

Die erwähnten Möglichkeiten, die Reaktionsfähigkeit des Hydrids zu verändern, machen die Beschäftigung mit diesen Alkoxysubstituierten Aluminium- und Borverbindungen reizvoll. Sie haben auch die Anregung zu dieser Arbeit gegeben.

9) H.C. Brown und R.F. Mc Farlin, J. Am. Chem. Soc. 80, 5372 (1958)

10) H.C. Brown und Airo Tsukamoto, J. Am. Chem. Soc. 81, 502 (1959)

11) F. Weygand u.a. Angew. Chem. 65, 525 (1953)

12) H.C. Brown, E.J. Mead und Ch.J. Shoaf, J. Am. Chem. Soc. 78, 3616 (1956)

Theoretischer Teil

=====

I. Umsetzung von Natriumhydrid bzw. Lithiumhydrid mit Borsäureestern

a) Beschaffenheit des Natriumhydrids

Das Natriumhydrid wird von der Firma Degussa in Form einer 20-proz. Dispersion in Xylol bezogen. Da bei den Umsetzungen von Natriumhydrid mit Borsäureestern Natrium zurückbleibt, ergibt sich die Frage, ob das Natrium erst bei dieser Reaktion entsteht oder ob es von vornherein dem Natriumhydrid als Verunreinigung beigeengt ist.

Mit flüssigem Ammoniak werden bei -80° aus 8,0 g NaH etwa 1,7 g Natrium extrahiert, was einem Gehalt von 21% Natrium entspricht. Nach Art einer "Heißeextraktion" läßt sich das Natrium nicht vom Natriumhydrid abtrennen, da bei -33° beide mit Ammoniak reagieren¹³⁾.

Da ein Mol Natrium nur ein halbes Mol Wasserstoff, hingegen ein Mol Natriumhydrid ein Mol Wasserstoff entbindet, läßt sich aus dem analytisch zugänglichen Atomverhältnis Natrium zu Wasserstoff der Gewichtsanteil des Natriums im Natriumhydrid ermitteln. Auf ein Grammatom Natrium treffen 0,917 Grammatome Wasserstoff. Setzt man x gleich den Gewichtsprozenten Natriumhydrid, dann betragen die Gewichtsprocente Natrium $(100 - x)$, wenn man Verunreinigungen wie Natriumhydroxyd und Natriumoxyd ausschließt.

Nach dem Ansatz $\frac{x}{24} + \frac{100-x}{23} = 1:0,917$ läßt sich x berechnen.

$$\frac{x}{24} + \frac{100-x \cdot 1}{23} = 1:0,917$$

$x = 84\%$. Demnach sind 16% Natrium vorhanden. Die Größenordnung beider Methoden stimmt überein. Allerdings wurden die Proben aus verschiedenen Flaschen entnommen.

13) H. Moissan Ann.Chem.Phys. (8) 6, 297 (1905)

b) Darstellung der Borsäureester

Für die Darstellung des Borsäuretrimethylesters empfehlen sich die von H.I. Schlesinger und H.C. Brown gut durchgearbeiteten Methoden¹⁴⁾.

Das Triisopropylborat kann man durch eine Umesterung von Trimethylborat mit Isopropanol gewinnen¹⁵⁾. Diese Methode hat einige Nachteile. Man muß erst das Trimethylborat darstellen. Außerdem erfordert sie einen Überschuß an diesem Ester, da zur Verschiebung des Gleichgewichts das bei der Umesterung entstehende Methanol mit Trimethylborat als Azeotrop entfernt werden muß. Die Ausbeute beträgt 58%. Geeigneter ist ein Verfahren, das eine Nachahmung des in einem U.S. Patent beschriebenen Vorganges für Tri-t-butylborat darstellt. Man geht aus von Borsäure und Isopropanol. Das bei der Umesterung entstehende Wasser wird durch eine Art umgekehrter Wasserdampfdestillation mit Benzol in einem Wasserabscheider entfernt. Die Ausbeute beträgt 70-80%. Das Benzol und das im Überschuß zugesetzte Isopropanol können zum größten Teil zurückgewonnen und für einen neuen Ansatz verwendet werden.

Für die Gewinnung des Tri-t-butylborats wird ebenfalls eine Umesterung vorgeschlagen. Auch hier ist es besser, wenn man direkt von t-Butanol und Borsäure ausgeht.¹⁶⁾ Nur dauert hier die Veresterung der gleichen Menge Borsäure etwa 24 mal länger als beim Isopropanol.

14) H.I. Schlesinger, H.C. Brown, D.L. Mayfield und J.R. Gilbreath, J.Am.Chem.Soc. 75, 213 (1953)

15) H.C. Brown, E.J. Mead und Ch.J. Shoaf J.Am.Chem.Soc. 78, 3613 (1956)

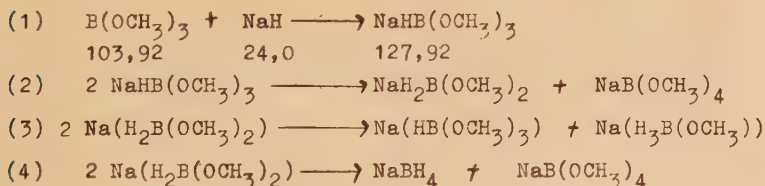
16) C.A. 48, 4581 i (1955)

Samuel B. Lippincott Am.Pat. 2.642.453, 16. Juni 1953

c) Natriumhydrid und Borsäuretrimethylester

Für die Darstellung des Natriumtrimethoxyborhydrids sind folgende Varianten bekannt. Man erhitzt Natriumhydrid mit überschüssigem Trimethylborat am Rückfluß³⁾ oder man geht von äquimolaren Mengen Natriumhydrid und Borsäureester aus und nimmt Tetrahydrofuran als Lösungsmittel.¹⁷⁾ In beiden Fällen ist das im Natriumhydrid vorhandene Natrium dem Komplex als Verunreinigung beigemischt und muß durch eine nachfolgende Extraktion erst abgetrennt werden. Die Darstellung und die Extraktion lassen sich in einem Arbeitsgang vereinigen. Man füllt das Natriumhydrid in die Hülse eines Heißeextraktors. Im Siedekolben befinden sich Trimethylborat (Sdp. 68°) und Glykoldimethyläther (Sdp. 83°).

Die Bildung des Komplexes vollzieht sich in der Extraktionshülse. Er wird aber durch den Glykoldimethyläther sofort nach dem Entstehen herausgelöst. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich glasklare Platten ab, die zum größten Teil aus Natriumtetramethoxyborat bestehen, während in der Mutterlauge Natriummethoxyborhydride angereichert sind. Es können sich insgesamt folgende Reaktionen abspielen:



Das nach den Gleichungen 2 und 4 entstehende Natriumtetramethoxyborat kristallisiert bevorzugt aus.

In der nachstehenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse zusammengefaßt. Sie bedürfen einer Kritik. Die Ausbeute an komplex gebundenen Hydrid schwankt zwischen 66,7 und 85,9%.

17) H.C. Brown, E.J. Mead J. Am. Chem. Soc. 75, 6263 (1953)

Nr.	NaH	Ester	LM	Zeit	Ausbeute(g)		Ausbeute(H ⁻) in ml		
	mMol	mMol	ml	h	ber:	gef:	ber:	gef:	%
1	375	437	300	17	38,4	48,0	6710	5760	85,9
2	584	575	300	6	60,0	73,0	10480	6977	66,7
3	584	575	300	6,5	60,0	72,5	10480	8420	80,3
4	584	575	250	16	60,0	68,0	10480	7320	69,9

Nr.	in der Kälte auskristallisiert			aus der Mutterlauge	
	g	ml H ₂	pro g	g	ml H ₂ pro g
1	nicht aufgetrennt			48,0	120
2	33,0	13		40,0	163
3	37,0 (55 ml/g)	10,0g(120ml/g)		25,5	203
4	42,0	97		26,0	125

Zum Vergleich sei angegeben, daß ein Gramm Natriumtrimethoxyborhydrid 176,5 ml Wasserstoff entbindet.

Bei Versuch 3 wird durch teilweises Eindampfen der Mutterlauge eine Aufteilung in drei Fraktionen erreicht. Eine Anreicherung an komplex gebundenem Hydrid in der Mutterlauge ist wahrnehmbar.

Diese Prozentzahlen (letzte Spalte der oberen Tabelle) findet man folgendermaßen:

Beispiel Versuch 2:

33,0g Gehalt an H^- : 13,7 ml/g

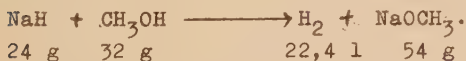
40,0g " " " : 163,0 ml/g

Gesamtgehalt an H^- : $33,0 \times 13,7 \text{ ml} + 40,0 \times 163,0 \text{ ml} = 6977 \text{ ml}$.

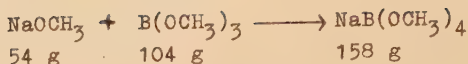
Bei diesem Versuch werden 584 mMol 80-proz. Natriumhydrid verwendet. Diese entsprechen 468 mMol an reinem Natriumhydrid. Diese geben 10480 ml Wasserstoff bei Normalbedingungen. Damit beträgt die Ausbeute an anionisch gebundenen Wasserstoff $\frac{6977}{10480} \times 100 = 66,7\%$

Es sind also rund 3,5 Liter Wasserstoff verlorengegangen. Bei den anderen Versuchen sind die Hydridverluste geringer.

Ein Vergleich der berechneten (bezogen auf 80-proz. NaH) mit der gefundenen Gewichtsmenge (Spalte 6 und 7) ergibt, daß die letztere größer ist als der eingesetzten Menge an Natriumhydrid entspricht. Vereinbar ist dieses Verhalten mit einer Verunreinigung des Borsäuretrimethylesters durch Methanol. Dieses zersetzt das Natriumhydrid. Das dabei entstehende Natriummethylat vereinigt sich mit dem Borsäureester zum Natriumtetramethoxyborat. Beide Reaktionen ergeben eine Verminderung des anionisch gebundenen Wasserstoffs und eine Gewichtszunahme. An Hand einer Überschlagsrechnung soll die Wirkung einer 5-proz. Verunreinigung des Esters durch Methanol erfaßt werden. Man geht aus von 575 mMol Trimethylborat oder 59,8 g. 5% hiervon sind 3,0 g = 94 mMol Methanol. Diese zerstören 94 mMol Natriumhydrid unter Entwicklung von 2,1 l Wasserstoff entsprechend der Gleichung:



Nach folgender Gleichung wird auch die durch eine 5-proz. Verunreinigung an Methanol bedingte Gewichtszunahme berechnet:



94 mMol Natriumtetramethoxyborat betragen 14,8 g. Man sieht also, daß bereits eine 5-proz. Verunreinigung des Esters durch Methanol zu einem Verlust von 2,1 Liter Wasserstoff und einer Gewichtszunahme von 14,8 g führt. Die experimentell gefundenen Abweichungen bewegen sich in dieser Größenordnung.

Welche Faktoren können zu einem 5-proz. Gehalt des Esters an Methanol führen?

1) Die Darstellung des Trimethylborats kann eine derartige Verunreinigung bedingen. Es muß hierbei ein bei 53,5° siedendes Azeotrop aus äquimolaren Mengen Ester und Methanol von dem bei 67,5° siedenden Trimethylborat durch eine fraktionierte Destillation abgetrennt werden.

2) Der Borsäuretrimethylester ist im Gegensatz zum Triisopropyl- und Tri-t-butylester sehr empfindlich gegen Hydrolyse.¹⁸⁾ Das Umfüllen des Esters, Öffnen und Schließen der Apparatur kann zu einer geringen Verseifung führen, die aber auf das Gesamtbild der Reaktion großen Einfluß hat.

3) Auch folgende Fehlerquelle ist denkbar. Die freien Hydroxylgruppen der Cellulose (Extraktionshülse) reagieren mit Trimethylborat nach Art einer Umesterung, wobei freies Methanol entsteht. Diese Reaktion ist nicht unwahrscheinlich, da die Hydroxylgruppen der Cellulose Eigenschaften zeigen, wie sie für alkoholische Hydroxylgruppen charakteristisch sind. Man kann sie nitrieren und acetylieren. Auch dieser Einfluß soll rechnerisch erfaßt werden. Eine Glucose-Einheit des Cellulose-Moleküls, die zugleich drei freie Hydroxylgruppen enthält, hat ein Molekulargewicht von 162(C₆H₁₀O₅). Die Umesterung ist folgendermaßen zu formulieren:

18) P.D. George und J.P. Ladd J.Am.Chem.Soc. 77, 1900 (1955)



Es sollen 3,2 g (0,1 Mol) Methanol entstehen (1/30 Formelumsatz). Dies entspricht 2,24 Liter Wasserstoff und 15,8 g Natriumtetramethoxyborat. Die Gewichtsmenge an Cellulose, die dafür notwendig ist, beträgt $162/30 = 5,4 \text{ g}$. Die Extraktionshülse wiegt 6,0 g.

Alle diese drei Möglichkeiten werden am Zustandekommen des Methanols beteiligt sein. Der letzten ist wohl der größte Umfang einzuräumen. Die Verwendung einer Extraktionsfritte müßte diese unerwünschte Nebenreaktion ausschalten.

Die Verluste an aktivem Wasserstoff und die damit verbundene Gewichtszunahme sind bedauerlich, vor allem aus folgendem Grund: Es ist bisher nicht mit Sicherheit bekannt, welche Zusammensetzung dem Reaktionsprodukt aus Natriumhydrid und Trimethylborat zukommt oder anders formuliert, in welchem Ausmaß die Reaktionen 2,3 und 4 (Seite 7) an der Umsetzung beteiligt sind. Da das Natriumboratanat in Glykoldimethyläther nicht löslich ist, kann die Reaktion nach Gleichung 4 keine Rolle spielen. Da nun das Natriumtetramethoxyborat in der Kälte bevorzugt auskristallisiert, könnte aus der abgeschiedenen Menge der Umfang des Umsatzes nach Gleichung 2 angegeben werden. Ob nun auch Gleichung 3 ausschlaggebend ist, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Sie ist aber nicht sehr wahrscheinlich, da hierbei aus dem Natriumdimethoxyborhydrid wieder das Natriumtrimethoxyborhydrid entstünde, das sich dann disproportioniert.

Die Reaktion verläuft rasch. Sechs Stunden sind ausreichend. Wie ein Vergleich von Versuch 2 mit 4 zeigt, wäre auch ein Einfluß der Reaktionszeit auf die Zusammensetzung des Komplexes denkbar. Mit zunehmender Reaktionsdauer könnte sich nach Gleichung 4 Natriumboratanat bilden, das in Glykoldimethyläther nicht löslich ist, und damit den Gehalt an komplex gebundenem Hydrid in dem Komplex, der in der Kälte auskristallisiert, erhöht. Dies be-

deutet aber auch, daß bei den anderen Versuchen die Mutterlauge kein Natriumborant enthält, sondern Methoxyborhydride wechselnder Zusammensetzung.

Reduktionen organischer Verbindungen nach diesem Verfahren wurden nicht durchgeführt. Es bieten sich aber zwei Vorteile an.

- 1) Die zu reduzierende Substanz kommt nicht mit dem Natriumhydrid in Berührung und es werden damit solche Kondensationen vermieden, die durch das Natriumhydrid bedingt sind.
- 2) Wenn die Reduktion rascher abläuft als die Disproportionierung nach Gleichung 2, 3 und 4 könnte man in diesem Fall die Reduktionswirkung des stöchiometrisch zusammengesetzten Natriumtrimethoxyborhydrids studieren.

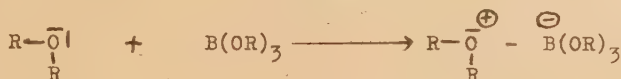
d) Natriumhydrid, Lithiumhydrid und Triisopropylborat

Natriumtriisopropoxyborhydrid kann man durch 180-stündiges Erhitzen von Natriumhydrid und Triisopropylborat in Tetrahydrofuran gewinnen.¹⁹⁾ Die Reaktionszeit läßt sich auf eine Stunde verkürzen, wenn man bei 130° in Diglyme (Dimethyläther des Diglykols) oder in Triglyme (Dimethyläther des Triglykols) arbeitet.

Eine theoretische Überlegung empfiehlt die Darstellung der Alkoxyborhydride im überschüssigen Borsäureester als Lösungsmittel anstelle der Äther. Das Sauerstoffatom der Äther besitzt schwach basischen Charakter. So bilden Äther mit starken Säuren, wie der Überchlorsäure, stabile Oxoniumsalze, die den Ammoniumsalzen weitgehend entsprechen. An die Stelle der protonenhaltigen Säuren können auch Lewis-Säuren treten, die eine freie Elektronenlücke besitzen. Dazu zählen die Ester der Borsäure. Diese sind keine starken Lewis-Säuren, weshalb auch keine stabilen Komplexverbindungen mit Äthern zu erwarten sind. Da aber

19) H.C. Brown, E.J. Mead, Ch.J. Shoaf J.Am.Chem.Soc. 78, 3619 (1956)

dieser im großen Überschuß vorhanden ist, kann es zu einer teilweisen Blockierung der für die Anlagerung des Natriumhydrids unbedingt erforderlichen Elektronenlücke kommen. Dies führt zu einer "Äthernarkose" des Esters.



Deshalb wird für die Darstellung des Triisopropoxyborhydrids der überschüssige Ester als Lösungsmittel verwendet. Mit einem nach diesem Verfahren hergestellten Komplex haben kürzlich R.F. Leifield und L.F. Hohnstedt²⁰⁾ die Reduktion von B-Trichlorborazol zu Borazol durchgeführt, wobei auch für die Reduktion der Ester als Lösungsmittel diente. Über die eigenen Versuche berichtet die nachstehende Tabelle.

Nr.	NaH g	Ester ml	Zeit h	Ausbeute(g) ber: gef:		Ausbeute(H ⁻) ber: (ml)gef:		H ₂ ml pro g ber: gef:	
1	5,0	250	22	36,3	39,0	-	-	-	-
2	8,0	300	20	58,3	63,0	6760	6500	106	103
3	LiH 1,25	180	14	24,9	23,5	2820	2750	114	117
3	LiHB(OCH(CH ₃) ₂) ₃			Li ber:	B gef:	ber:	gef:		
	196,05			3,54%	4,46%	5,52%	5,50%		

Der Berechnung der Ausbeute bei Versuch 3) liegt 80-proz. Lithiumhydrid zugrunde. Als Verunreinigung ist hier zur Hauptsache Lithiumhydroxyd anzunehmen. Das dem Reaktionsprodukt beigemengte Lithiumhydroxyd erhöht den analytisch ermittelten Lithiumwert.

Bei den Versuchen mit Natriumhydrid wird die Ausbeute auf 80-proz. NaH berechnet. Auch hier ist die isolierte

20) Angew.Chem. Rundschauotiz 71, 437 (1959)

Substanzmenge etwas größer als dem eingesetzten Natriumhydrid entspricht (+2,7g, +4,7g). Die Abweichungen von der theoretisch ermittelten Menge sind aber wesentlich geringer als beim Natriumtrimethoxyborhydrid. Am Beispiel des zweiten Versuches wird die Berechnung der Hydridausbeute gezeigt. 8,0g 80-proz. Natriumhydrid entsprechen 6,4 g reinem NaH. Es sind also 1,6 g Natrium vorhanden. 6,4 g Natriumhydrid geben 56,7 g Natriumtriisopropoxyborhydrid. Diese entwickeln 5980 ml Wasserstoff. Dazu gesellen sich noch 780 ml Wasserstoff, die das elementare Natrium beim Zersetzen entbindet. Beide Beträge geben 6760 ml Wasserstoff. Das Reaktionsprodukt gibt 6500 ml Wasserstoff ($63,0 \text{ g} \times 103 \text{ ml/g}$). Der Verlust beträgt also 260 ml.

Die genaue Zusammensetzung der Komplexe läßt sich nicht angeben. Das primäre Anlagerungsaddukt kann wie beim Natriumtrimethoxyborhydrid Disproportionierung erleiden. Gewinnt man Natriumtriisopropoxyborhydrid durch 180-stündiges Kochen mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran, so erhält man eine klare Lösung. Da sich vom Natriumtetraisopropoxyborat 10 g in 100 ml Tetrahydrofuran bei 25° lösen²¹⁾, wird geschlossen, daß der Komplex aus der Monohydrogenverbindung besteht, da sonst das durch eine Disproportionierung entstehende Tetraisopropoxyborat hätte ausfallen müssen. Bei den eigenen Versuchen sind die Reaktionsbedingungen anders. Dies wird auch einen Einfluß auf die Zusammensetzung haben. Es ist auch kein Grund für die Annahme vorhanden, daß sich Natrium- und Lithiumhydrid gleich verhalten.

e) Natriumhydrid, Lithiumhydrid und Tri-t-butylborat

Natriumhydrid reagiert nicht mit Borsäuretri-t-butylester in siedendem Tetrahydrofuran. Eine Reaktion zwischen diesen beiden Substanzen läßt sich in Diglyme oder Triglyme

21) H.C. Brown und E.J. Mead J.Am.Chem.Soc. 78, 3614 (1956)

herbeiführen.¹⁹⁾ Natrium, Wasserstoff und Bor nehmen in der Lösung langsam im Verhältnis 1:1:1 zu. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die von H.C. Brown¹⁹⁾ ausgeführten Versuche.

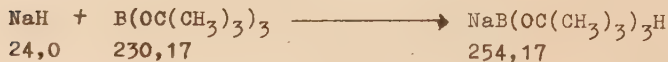
Tri-t-butylborat mMol	NaH mMol	Triglyme ml	Temp.	Zeit h	Na mMol	H mMol	B mMol
17,4	31	75	150°C	1,0	0,26	0,22	0,22
33	146	100	150°C	1,0	0,33	0,29	0,30

Da die Entfernung des Diglymes und des Triglymes des hohen Siedepunktes wegen Schwierigkeiten bereitet und die beiden Lösungsmittel schlecht zugänglich sind, werden die Versuche im Autoklaven mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittel ausgeführt.

Nr.	NaH mMol	Ester mMol	NaH:Ester Molverhältnis	THF ml	Zeit h	Temp. C	Ausbeute (g) ber: gef:
1	150	156	0,99:1	300	4	110-120°	21,4 19,0
2	242	152	1,6:1	300	1,5	140-150°	34,0 31,0
3	242	172	1,4:1	300	2,75	135°	34,0 24,0
4	260	222	1,17:1	300	2	145°	37,0 35,0
5	260	222	1,17:1	300	1	155°	37,0 34,0
6	300	222	1,36:1	300	1,5	145°	42,5 41,0
7	150	139	1,08:1	200	10	90°	21,4 0

Nr.	Ausbeute(H ⁻)in ml ber:	Na gef:	Na %	B %	H ⁻ %	Na : B : H ⁻ Atomverhältnis
1	2690	1025(?)	13,2	4,1	0,24	1,51: 1 : 0,63
2	4320	3500	10,4	3,6	0,56	1,37: 1 : 1,52
3	4320	3530	12,6	4,2	0,66	1,42: 1 : 1,72
4	4660	4240	11,9	4,1	0,51	1,31: 1 : 1,35
5	4660	4150	12,7	4,05	0,54	1,48: 1 : 1,44
6	5375	5860(?)	11,9	4,1	0,63	1,37: 1 : 1,66
7	2690	0				

Zum Vergleich seien die Prozentzahlen des stöchiometrisch zusammengesetzten Natriumtri-t-butoxyborhydrids angegeben.



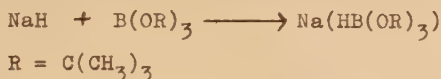
Na: 9,04 %

B : 4,26 %

H⁻: 0,396%

Die Tabelle ist aufschlußreich. Die Reaktionstemperatur muß größer als 110° sein. Bei 90° ist die Ausbeute null. Bei Temperaturen über 110° beträgt die Reaktionszeit nur 1-2 Stunden.

Die Reaktionsprodukte werden auf Natrium, Bor und Wasserstoff analysiert. Die Gewichtsprozentage gestatten die Ermittlung des Atomverhältnisses von Natrium zu Bor zu Wasserstoff, das etwa 1,4:1:1,4 beträgt. Dieser Befund erklärt sich folgendermaßen. Der erste Schritt der Reaktion wird sicher durch folgende Gleichung wiedergegeben:



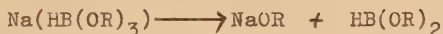
Eine Disproportionierung dieses Komplexes nach



ist ausgeschlossen, da aus sterischen Gründen Natriumtetra-t-butoxyborat nicht existent ist.

Für eine anderweitige Umwandlung des Komplexes sind zwei Möglichkeiten denkbar.

1) Das primäre Anlagerungsaddukt dissoziiert teilweise nach folgender Gleichung:

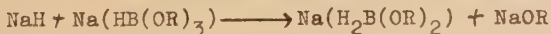


Ein Analogiefall ist bekannt. Bei der thermischen Zersetzung von Natriumtrimethoxyborhydrid wird durch Dampfdruckmessungen ein Zerfall in Dimethoxyborin und Natriummetholat bewiesen.²²⁾

Das entstehende Di-t-butoxyborin lagert ein Mol Natriumhydrid an.



2) Die andere formale Möglichkeit besteht in der Verdrängung eines t-Butoxyrestes durch ein Hydridion.



22) H.J. Schlesinger und H.C. Brown J.Am.Chem.Soc. 75, 205 (1953)

Eine ähnliche Reaktion ist nicht bekannt. Sie bedeutet, daß man aus Metallhydriden und Tetraalkoxyboraten zu Alkoxyborhydriden gelangen kann.

Auf jedem der beiden angegebenen Wege entsteht ein Gemisch der Monohydrogen-, Dihydrogenverbindung und des in Tetrahydrofuran löslichen Natrium-*t*-butylats, welches durch den Borsäureester nicht komplex gebunden werden kann. Aus diesem Grund ist das Atomverhältnis von $\text{Na}:\text{B}:\text{H}^-$ nicht 1:1:1 sondern 1,4:1:1,4. In diesem speziellen Fall gestattet also die Bestimmung des Atomverhältnisses einen Einblick in die Zusammensetzung. Dies ist nicht möglich bei den Reaktionsprodukten aus Natriumhydrid und Trimethylborat bzw. Triisopropylborat, da sowohl Natriummethylat als auch Natriumisopropylat mit den entsprechenden Borsäureestern die Tetraalkoxyborate geben. Dadurch sind im Reaktionsprodukt gleichviele Gramm-Atome Natrium, Bor und Hydrid vorhanden.

Das chemische Verhalten stützt diesen analytischen Befund.

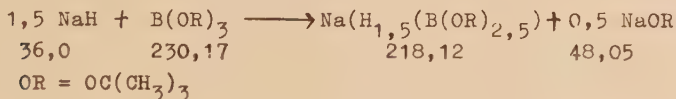
Wasser zersetzt den Komplex vollständig, während die Umsetzungsprodukte aus Natriumhydrid und Trimethylborat bzw. Triisopropylborat vom Wasser nur zum Teil zersetzt werden. Es liegt also gewiß kein Natriumboratanat vor. Dies wird auch dadurch ausgeschlossen, daß die Umsetzungen in Tetrahydrofuran durchgeführt werden, worin Natriumboratanat nicht löslich ist. Es hätte sich abscheiden müssen und wäre bei der nachfolgenden Aufarbeitung nicht erfaßt worden, hätte aber dann im isolierten Komplex zu einer großen Erhöhung des Natriumwertes gegenüber dem Hydridwert führen müssen.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei längerer Reaktionszeit die Umsetzung weiter fortschreitet, so daß am Ende doch das Reaktionsprodukt aus Natriumboratanat und Natrium-*t*-butylat besteht. Diese Vermutung wird durch Versuche, die einer anderen Zielsetzung dienen, bestätigt (s. Seite 73).

Man sollte annehmen, daß ein Überschuß an Ester gegenüber dem Natriumhydrid zu einem vollständigen Verbrauch des

letzteren unter Bildung der Monohydrogenverbindung führt. Dies ist aber nicht der Fall. Bereits gebildetes Natriummonohydrogenborat konkurriert mit dem überschüssigen Ester um noch vorhandenes Natriumhydrid, wobei nach den beiden vorhin angegebenen Möglichkeiten die Dihydrogenverbindung entsteht. Deshalb ist in all den Fällen, wo nicht mit einem 1,6-fachen molaren Überschuß an Natriumhydrid zu Ester gearbeitet wird, nach Verbrauch des Natriumhydrids noch Tri-t-butylborat vorhanden.

Der Bruttoumsatz wird also am besten durch folgende Gleichung wiedergegeben:



Die Ausbeuten wurden nach dieser Gleichung berechnet. Außerdem wird wie bei den früheren Versuchen 80-proz. Natriumhydrid zugrundegelegt.

Die Reaktionsbedingungen lassen sich folgendermaßen wiedergeben:

Reaktionszeit: 1 - 2 Stunden

Reaktionstemperatur: 120° - 140°C

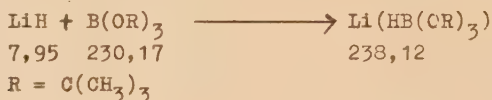
Molverhältnis NaH zu Ester: 1,6:1

Auch das Lithiumhydrid wird mit Borsäuretri-t-butylester umgesetzt. In Diglyme beträgt der Umsatz nach dreistündigem Erwärmen bei 150° 15%. Anschließend wird der gleiche Ansatz bei der Siedetemperatur des Diglymes (162°) noch 21 Stunden erhitzt. Der Umsatz steigt dadurch auf 71%. Da beim Lithiumhydrid die Umsetzung also langsamer verläuft als beim Natriumhydrid, wird für die folgenden Autoklavenversuche von vornherein eine längere Reaktionsdauer gewählt. Die nachstehende Tabelle faßt die Ergebnisse zusammen.

Nr.	LiH mmol	Ester mmol	LiH:Ester Molverhältnis	THF mL	Zeit h	Temp. °C	Ausbeute(g) ber: gef:	
1	267	210	1,27:1	300	17 8	130 ⁰ 155 ⁰	13,5	16,0
2	629	131	3,84:1	300	21	155 ⁰	32,9	29,0

Nr.	Ausbeute(H ⁻)in ml ber: gef:		Li %	B %	H ⁻ %	Li : B : H ⁻ Atomverhältnis		
1	4780	3780	6,81	4,36	1,05	2,43:	1 :	2,60
2	11200	9300	9,30	4,14	1,40	3,50:	1 :	3,60

Zum Vergleich seien auch hier die Prozentzahlen für die Monohydrogenverbindung angegeben.



Li: 2,91%

B: 4,54%

H⁻: 0,42%

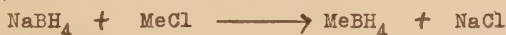
Obwohl beim ersten Versuch das Molverhältnis LiH zu Ester 1,37:1 gewählt wird, läßt sich keineswegs das primäre Anlagerungsprodukt fassen, sondern die Reaktion schreitet fort im Sinne der beim Natriumhydrid erörterten Möglichkeiten. Wählt man von vornherein das Molverhältnis etwa 4:1, so vollzieht sich die Umsetzung schon nach folgender Gleichung:



Da nur das Gemisch der auf der rechten Gleichungsseite stehenden Reaktionsprodukte analysiert wird, sieht man sofort, daß das Molverhältnis Li:B:H⁻ im Idealfall 4:1:4 betragen muß, was im Experiment auch angenähert erfüllt wird. Auch die Gewichtszunahme steht damit im Einklang. Die in der Tabelle angegebenen theoretischen Ausbeuten sind nach dieser Gleichung berechnet. Außerdem wurde von 80-proz. Lithiumhydrid ausgegangen, was für die Berechnung der Ausbeute an anionisch gebundenem Wasserstoff wichtig ist.

II. Versuch zur Darstellung des Calciumtrimethoxyborhydrids durch doppelte Umsetzung aus dem Natriumtrimethoxyborhydrid und Calciumchlorid in Dimethylformamid.

Die reduzierende Kraft der Hydridionen im Boranat ist abhängig vom zugehörigen Kation. Es gilt etwa folgende Faustregel. Mit zunehmendem Salzcharakter des Metallboranats nimmt die Aktivität ab.²³⁾ So reduziert sowohl Lithium-²⁴⁾²⁶⁾ als auch Calciumboranat²⁵⁾ im Gegensatz zum Natriumboranat Ester zu den Alkoholen. Wegen dieser erhöhten Wirksamkeit sind in der Literatur mehrere Methoden beschrieben, welche die Darstellung dieser aktiveren Komplexe aus dem Natriumboranat durch Austauschreaktionen gestatten. Das wichtigste bei diesen Austauschreaktionen ist die Wahl des geeigneten Lösungsmittels. Das Natriumboranat und das entsprechende wasserfreie Metallhalogenid müssen darin löslich sein, ebenfalls das erwünschte Boranat. Kochsalz muß ausfallen, damit sich das Gleichgewicht auf die rechte Seite verschiebt.



Für die Umwandlung des Natriumboranats in Lithiumboranat dient entweder Isopropylamin²⁷⁾ oder Dimethylformamid²⁸⁾ als Lösungsmittel. Beide Methoden gestatten die Gewinnung in Substanz. Eine alkoholische Lösung erhält man, wenn man NaBH_4 mit LiCl in abs. Äthanol umsetzt, wobei

23) H. Hörmann Angew. Chem. 68, 601 (1956)

24) H.C. Brown, E.J. Mead und B.C. Subba Rao J.Am.Chem.Soc. 77, 6209 (1955)

25) J. Kollonitsch, O. Fuchs und V. Gabor Nature (London) 175, 346 (1955)

26) J. Kollonitsch, O. Fuchs und V. Gabor Nature (London) 173, 126 (1953)

27) H.J. Schlesinger, H.C. Brown und E.V. Hyde J.Am.Chem.Soc. 75, 209 (1953)

28) Am.Pat. 2.829.946 vom 1.12.54/8.4.58 Fortschrittsberichte (Bayer-Leverkusen) 1958, 4144

Natriumchlorid ausfällt. Im gleichen Lösungsmittel kann man auch Calcium- und Magnesiumboranat darstellen.²⁹⁾ Eine Isolierung in fester Form ist nicht möglich, da beim Entfernen des Äthanol Zersetzung eintritt. Durch vier- bis achtstündiges Kochen von wasserfreiem Calciumchlorid mit Natriumborant in Tetrahydrofuran soll man Calciumboranat in fester Form gewinnen können.²⁵⁾ Natriumborant gibt mit Lithiumjodid in Tetrahydrofuran keine merklichen Mengen Lithiumborant.²⁶⁾ Jedoch gestattet dieses Gemisch die Reduktion von Estern. Man nimmt an, daß sich im Rahmen eines Gleichgewichts Spuren von Lithiumborant bilden, das durch den Ester sofort verbraucht wird, was zur erneuten Einstellung des Gleichgewichts führt. Der Ersatz von Lithiumjodid durch das Chlorid oder das Bromid verhindert die Reaktion.

Für die Umwandlung von Natriumtrimethoxyborhydrid in Calciumtrimethoxyborhydrid sind Isopropylamin und Tetrahydrofuran als Lösungsmittel nicht geeignet, da das Calciumchlorid darin unlöslich ist. Äthanol scheidet ebenfalls aus, weil es eine Gewinnung in fester Form nicht gestattet. Dimethylformamid scheint sich als brauchbar zu erweisen. Calciumchlorid ist darin etwas löslich, in der Wärme ist die Löslichkeit größer. Beim Abkühlen scheidet sich ein Teil des Calciumchlorids wieder aus, allerdings in Form einer Molekülverbindung, weil die Gewichtsmenge der abgeschiedenen Substanz größer ist als die des eingesetzten Calciumchlorids. Sowohl das Calciumchlorid als auch das Natriumtrimethoxyborhydrid werden in Dimethylformamid gelöst. Beim Vereinigen der beiden Lösungen tritt sofort ein Niederschlag auf. Nach mehrstündigem Stehen wird abzentrifugiert und durch Dekantieren getrennt. Das Dimethylformamid wird aus einem Wasserbad von 50° im Vakuum einer Ölpumpe abdestilliert. Die Ergebnisse sind aus folgender Zusammenstellung zu entnehmen.

29) J. Kollonitsch, O. Fuchs und V. Gabor Nature(London) 173, 125 (1954)

Nr.	NaHB(OCH ₃) ₃			CaCl ₂		Niederschlag/ in Lösung			
	g	H ⁻ ($\frac{\text{ml}}{\text{g}}$)	ml(DMF)	g	ml(DMF)	g	H ⁻ ($\frac{\text{ml}}{\text{g}}$)	g	H ⁻ ($\frac{\text{ml}}{\text{g}}$)
1	12,8	163	100	5,5	100	12,7	-	2,5	520
2	26,0	140	180	11,0	200	13,0	13,7	16,6	182
3	16,9	140	110	8,4	160	11,0	11,4	13,0	110

LiCl

4	12,8	163	125	4,25	50	9,7	-	2,9	488
---	------	-----	-----	------	----	-----	---	-----	-----

DMF = Dimethylformamid

Die Versuche sind nicht reproduzierbar. Es kann an der uneinheitlichen Zusammensetzung des Natriumtrimethoxyborhydrids liegen. Das Calciumchlorid und das Dimethylformamid lassen sich schlecht vollständig von Wasser befreien, was auch von Einfluß sein kann. Doch läßt sich zumindest ein Punkt mit Sicherheit feststellen. Das Produkt, welches ausfällt, ist arm an aktivem Wasserstoff. Die Hauptmenge des anionisch gebundenen Wasserstoffs verbleibt in Lösung. Interessant ist vor allem der Versuch, bei dem die Wasserstoffaktivität von 163 ml/g im Ausgangsprodukt auf 521 ml/g im Endprodukt steigt. Dieser Wasserstoffgehalt entspricht einem Calciumkomplex folgender Zusammensetzung: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{B}(\text{OCH}_3)_2)_2$. Im Natriumtrimethoxyborhydrid muß also bereits ein derartig zusammengesetztes Anion vorgelegen haben. Da das Ausgangsprodukt eine wesentlich niedrigere Aktivität besitzt, muß es noch Natriumtetramethoxyborat enthalten. Beim Zusammengeben der beiden Komponenten treten offenbar folgende Reaktionen ein. Einmal fällt Kochsalz aus, zum anderen aber auch das bei der doppelten Umsetzung entstehende Tetramethoxyborat.



Auch bei der doppelten Umsetzung mit LiCl ist eine ähnliche Anreicherung des aktiven Wasserstoffs zu beobachten (Versuch Nr. 4).

Von größerer Bedeutung sind jedoch folgende Wahrnehmungen. Beim Reinigen der Kühlfalle der Ölpumpe findet man neben Dimethylformamid eine Komplexverbindung, die anionisch gebundenen Wasserstoff enthält. Er läßt sich durch die Wasserstoffentwicklung bei Zugabe von konz. Salzsäure und durch die Reduktion einer ammoniakalischen Silbernitratlösung nachweisen. Dies erklärt sicher auch die Hydridverluste, die bei der doppelten Umsetzung auftreten. Die nach Entfernung des Dimethylformamids zurückbleibende Komplexverbindung ist teilweise sublimierbar. Allerdings ergibt die Analyse des sublimierten Produktes keine vernünftigen Werte.

Die prinzipielle Schwierigkeit bei der Umsetzung der Metallhydride mit Borsäureestern besteht darin, daß die Reaktion nicht auf der Stufe der einfachen Anlagerung stehen bleibt.



Es schließen sich Disproportionierungen an, wie sie beim Natriumtrimethoxyborhydrid erörtert wurden. Das Ausmaß dieser Folgereaktionen läßt sich im allgemeinen nicht mit Sicherheit angeben. Bei der Umsetzung zwischen Natrium- und Lithiumhydrid mit Borsäuretri-*t*-butylester kann man aus dem Atomverhältnis Na (Li):B:H⁻ auf die Zusammensetzung schließen. Beim Calciumtrimethoxyborhydrid gestattet seine Unlöslichkeit in Tetrahydrofuran³⁰⁾ die Aussage, daß kein Calciumboranat vorliegt, da dieses in Tetrahydrofuran gut löslich ist.³¹⁾ Beim Natriumtrimethoxyborhydrid werden die höher substituierten Hydridkomplexe durch fraktionierte Fällung einer Tetrahydrofuranlösung

30) G. Hesse und H. Jäger Chem.Ber. 92, 2022 (1959)

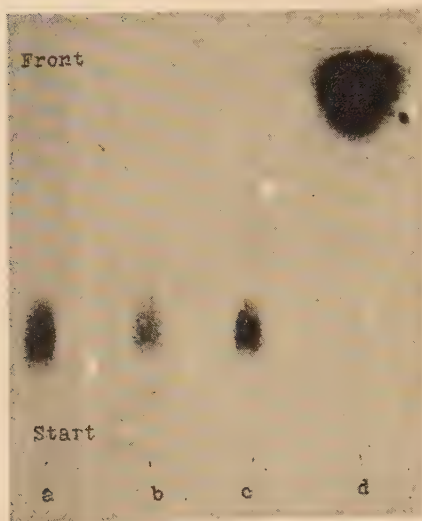
31) E. Wiberg Z. Naturforsch. 10b, 292 (1955)

mit Diäthyläther nachgewiesen³²⁾. Die Ergebnisse bei der doppelten Umsetzung bestätigen diese Untersuchung.

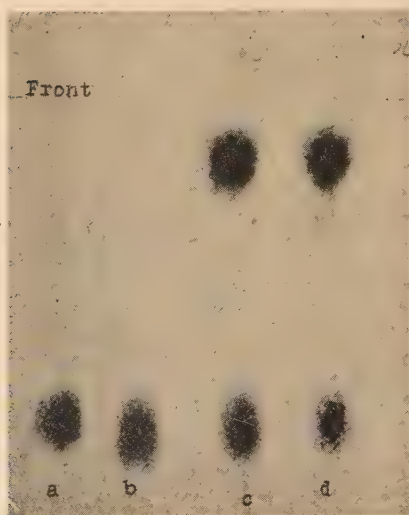
Es wird nun versucht, die Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrogenborate, die bei der Umsetzung zwischen Metallhydrid und Borsäureester nebeneinander entstehen können, papierchromatographisch zu trennen. Folgende Punkte sind wichtig. Die Boranate lassen sich auf dem Papier durch Besprühen mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung sichtbar machen. Silberionen werden zu metallischem Silber reduziert, wobei ein schwarzer Fleck entsteht. Da die Cellulose des Papiers Carboxylgruppen enthält, welche den Komplex zerstören, wird mit einer Mischung aus n-Butanol-Chloroform-Wasser (2:2:1 oder 4:2:1) gearbeitet, die mit Ammoniak gesättigt ist. Das Papier wird vor dem Auftragen mehrere Stunden in die mit Ammoniak gesättigte Kammer gehängt, durch die auch während des Entwickelns ständig ein schwacher Ammoniakstrom perlt. Werden diese Maßnahmen nicht befolgt, so erhält man entweder überhaupt keine Flecken oder nur schwach ausgebildete. Um diese auf dem Papier haltbar zu machen, muß man nach dem Besprühen den Papierstreifen in einer Thiosulfatlösung baden und ihn anschließend gut wässern, andernfalls ist das Papier nach kurzer Zeit vollkommen schwarz. Die Laufzeit soll nicht mehr als zweieinhalb Stunden betragen, da die Komplexe in einem hydroxylgruppenhaltigen Medium nicht allzu beständig sind. Die an die Papierchromatographie geknüpften Erwartungen wurden nicht erfüllt. Sowohl das Natrium- und Lithiumboranat als auch die Umsetzungsprodukte von Calciumhydrid mit Trimethylborat, Natriumhydrid mit Trimethyl- und Triisopropylborat, Lithiumhydrid mit Triisopropyl- und Tri-t-butylborat ergeben Flecken von gleichem R_F -Wert (0,25 - 3). Interessant ist aber das papierchromatographische Verhalten des durch doppelte Umsetzung aus Natriumtrimethoxyborhydrid mit Calcium-

32) H.C. Brown und E.J. Mead J. Am. Chem. Soc. 78, 3614 (1956)

Chromatogramme von Boranaten, Alkoxyborhydriden
und N,N-Dimethylborazan

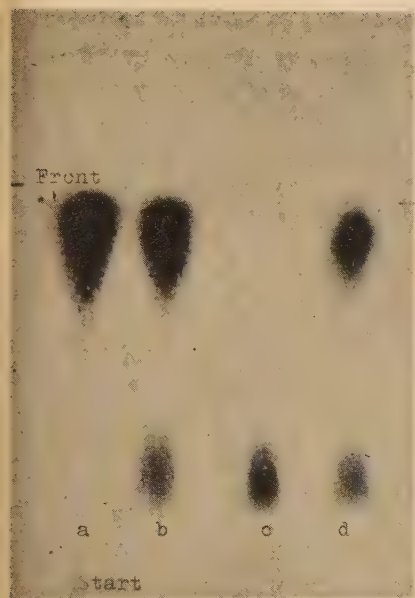


- a Kaliumboranat
- b Lithiumboranat
- c Natriumboranat
- d N,N-Dimethylborazan

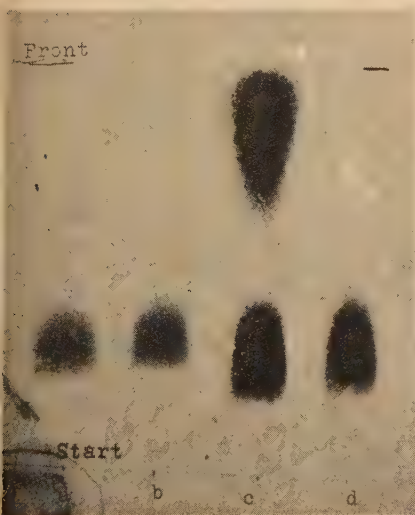


- a Calciumtrimethoxyborhydrid
- b Natriumtrimethoxyborhydrid
- c und d Calcium- bzw. Lithiumtrimethoxyborhydrid, entstanden bei der doppelten Umsetzung in Dimethylformamid

Lösungsmittel: Butanol/
Chloroform/Wasser
2:1:1, NH_3 gesättigt.
Laufzeit: 2,5 h



- a N,N-Dimethylborazan
- b Calciumtrimethoxyborhydrid
aus der doppelten Um-
setzung in Dimethylformamid
- c Lithiumboranat
- d Lithiumtrimethoxyborhydrid
aus der doppelten Um-
setzung in Dimethylformamid



- a und b Lithiumtrimethoxybor-
hydrid aus der doppelten
Umsetzung in Tetrahydrofuran
- c Lithiumtrimethoxyborhydrid
aus der doppelten Umsetzung
in Dimethylformamid
- d Lithiumboranat

Lösungsmittel: n-Butanol/
Chloroform/Wasser 2:1:1,
NH₃ gesättigt

Laufzeit: 1,5 h

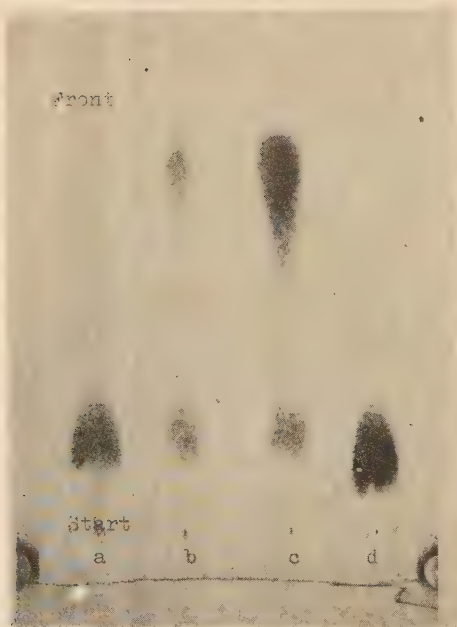


- a und b: Calciumtrimethoxyborhydrid aus der doppelten Umsetzung
a sublimiert
b Rückstand
c und d: Lithiumtrimethoxyborhydrid aus der doppelten Umsetzung
c sublimiert
d Rückstand

Der untere Fleck in a und c wird durch Hochspritzen nicht sublimierbarer Substanz verursacht sein

Lösungsmittel: n-Butanol/Chloroform/Wasser, NH_3 gesättigt 2:2:1

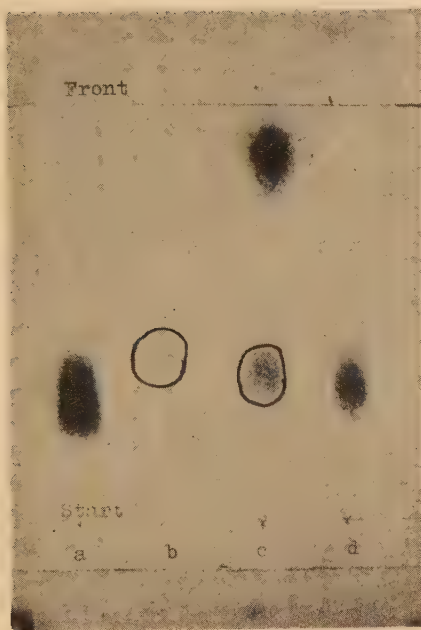
Laufzeit: 1,5 h



- a Calciumtrimethoxyborhydrid aus dem Autoklaven
b Calciumtrimethoxyborhydrid durch doppelte Umsetzung in Dimethylformamid
c Lithiumtrimethoxyborhydrid aus der doppelten Umsetzung in Dimethylformamid
d Natriumborarat

Laufzeit: 1,5 h

Lösungsmittel: n-Butanol, Chloroform/Wasser 2:2:1, NH_3 gesättigt



- a Lithiumhydrid und Tri-t-butylborat
- b Lithiumtriisopropoxyborhydrid
- c Lithiumtrimethoxyborhydrid aus der doppelten Umsetzung in Dimethylformamid
- d Lithiumboranat

Lösungsmittel: n-Butanol,
Chloroform/Wasser
2:1:1, NH_3 gesättigt

Laufzeit: 1 Stunde
50 Min.

oder Lithiumchlorid in Dimethylformamid gewonnenen Komplexes. Man erhält immer zwei Flecken, einen mit dem schon beschriebenen R_F -Wert von 0,25 - 3 und einen zweiten mit einem R_F -Wert von 0,8 - 0,9. Das sublimierte Produkt zeigt im Papierchromatogramm den Fleck mit dem höheren R_F -Wert. Bei der Papierchromatographie handelt es sich um eine Verteilung der wandernden Substanz zwischen der stationären hydrophilen und der beweglichen hydrophoben Phase. Deshalb geben heteropolar gebaute Verbindungen niedrige, homöopolare im allgemeinen hohe R_F -Werte. Es ist also offenbar bei der doppelten Umsetzung eine Substanz von homöopolarem Charakter entstanden. Im Einklang damit stehen die Sublimierbarkeit und die Löslichkeitsverhältnisse. Wasser, Dimethylformamid, Alkohole, Äther, Benzol und Cyclohexan lösen das sublimierte Produkt. Diese auffälligen Eigenschaften, verbunden mit dem Gehalt an anionisch gebundenem Wasserstoff, lassen die Reindarstellung der Verbindung wünschenswert erscheinen.

III. Darstellung von N,N-Dimethylborazan aus Natriumboranat und Dimethylformamid

Bei der Sublimation des durch doppelte Umsetzung aus Natriumtrimethoxyborhydrid entstandenen Produktes kann man nur wenige mg gewinnen. Deshalb geht man besser von Natriumboranat aus.

Die irrige Meinung, daß es sich um einen eigenartig zusammengesetzten Calciumkomplex handelt, führt zur Verwendung des Calciumchlorids.

Cyclohexan, das den Komplex löst, ist nicht merklich mit Dimethylformamid mischbar. Deshalb wird folgende Versuchsanordnung gewählt. Äquimolare Mengen Calciumchlorid und Natriumboranat, gelöst in Dimethylformamid, werden in einen Apparat nach Kutscher-Steudel gefüllt. Mit Cyclohexan wird diese Lösung über Nacht extrahiert. Allerdings war am nächsten Morgen ein beträchtlicher Teil des Dimethylformamids im Siedekolben. Deshalb werden sowohl die Cyclohexan- als auch die Dimethylformamidlösung eingedampft. Die vereinigten Rückstände werden sublimiert. Man erhält 1,0 g (17,7%) von einer weißen, schön kristallisierten Substanz. Die Verbindung enthält kein Calcium, qualitativ läßt sich Bor und Stickstoff nachweisen. Der negativ gebundene Wasserstoff wird durch Zersetzen mit konz. Salzsäure und Auffangen der entwickelten Menge Wasserstoff gemessen. Mit verdünnten Säuren ist die Entbindung des Wasserstoffs auch nach längerer Zeit in der Kälte unvollständig. Auch bei Anwendung von konz. Salzsäure dauert die Zersetzung 10 - 15 Minuten. Boranate benehmen sich anders. Dieses Verhalten und die Verwendung von Dimethylformamid als Lösungsmittel lassen auf das N,N-Dimethylborazan schließen. Eine umfassende Analyse gibt hierfür den Beweis.

Säuren zersetzen diese Verbindung nach folgender Gleichung:



Da mit $n/20\text{-HCl}$ nur eine unvollständige Hydrolyse eintritt, muß man diese im Überschuß vorgeben und 15 - 20 Minuten erwärmen. Nach dem Abkühlen wird mit $n/20\text{-NaOH}$ gegen Methylrot zurücktitriert. Nach Zusatz von Mannit läßt sich mit Lauge gegen Phenolphthalein der Gehalt an Bor bestimmen. Bei der C,H-Analyse ist darauf zu achten, daß vor der Verbrennung gut mit Vanadinpentoxyd durchgemischt wird, da dadurch die Bildung eines Borsäureskelettes und die damit verbundenen Substanzeinschlüsse vermieden werden.³³⁾ Die Verbrennung ohne Vanadinpentoxyd gibt zu niedrige Werte. Die Analyse des Stickstoffs wird wie üblich ausgeführt.

Zusammenfassung der analytischen Ergebnisse:

$\text{C}_2\text{H}_{10}\text{BN}$ 58,9

	ber:	gef:	Mittelwert aus			
H ⁺	5,13%	5,22%	5,23	5,33	5,45	4,88
$\text{HN}(\text{CH}_3)_2$	76,50%	78,15	78,2	78,1		
B	18,36%	18,86	18,75	18,98		
C	40,77%	40,74				
H	17,11%	16,78				
N	23,77%	23,70	23,06	24,34		

A.B. Burg³⁴⁾ und E. Wiberg³⁵⁾ haben das N,N-Dimethylborazan durch Einwirkung von Diboran auf Dimethylamin bei -41° gewonnen. Beide Autoren haben auf eine Isolierung der Substanz verzichtet. Sie haben nach dem Auftauen sofort auf 200° erhitzt, wobei unter Wasserstoffabspaltung das N,N-Dimethylborazan entsteht. Deshalb schreiben sie dem N,N-Dimethylborazan einen Schmelzpunkt von $10\text{--}12^\circ$ zu und geben eine Zersetzlichkeit bei Raumtemperatur an. Frisch sublimiert schmilzt die Substanz

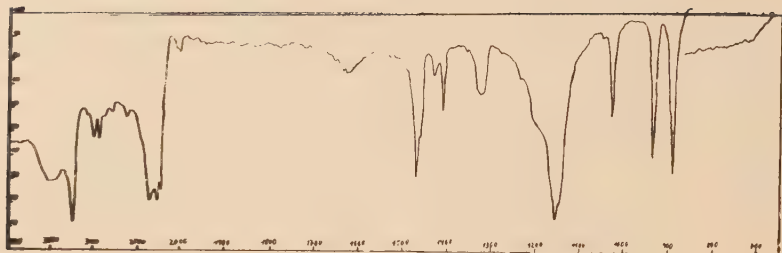
33) Pregl-Roth, Springer-Verlag Wien, 7. Auflage S. 64

34) A.B. Burg, C.L. Randolph J.Am.Chem.Soc. 71, 3451/5 (1949)

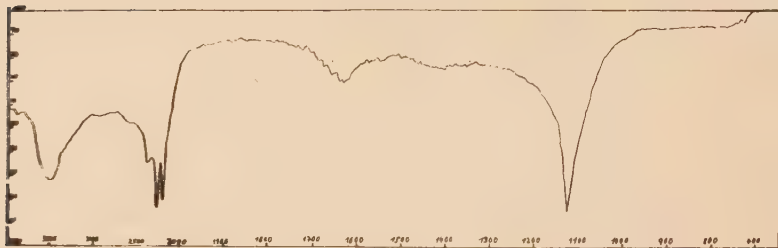
35) E. Wiberg, P. Buchheit und A. Bolz Z.anorg.allg.Chem. 256, 285 (1948)

bei 36° . Auf dem Koflerblock zersetzt sie sich ab 140° . Der Gehalt an aktivem Wasserstoff beträgt nach dreimonatigem Aufbewahren bei Raumtemperatur 5,0%. Diese Angabe liegt innerhalb der Streuung der Wasserstoffwerte. Vor kurzem erschien eine Arbeit von Heinrich Nöth und Hasso Bayer³⁶⁾. Sie haben das N,N-Dimethylborazan bei der Umsetzung von Lithiumboranat mit Dimethylammoniumchlorid in Diäthyläther gewonnen. Sie finden, übereinstimmend mit den eigenen Angaben, einen Schmelzpunkt von 37° und eine Zersetzung ab 150° . Die Autoren versprechen in Kürze ihre Ergebnisse über die IR-Spektren und die Anwendung der Borazane als Reduktionsmittel in der organischen Chemie zu veröffentlichen.

36) Chem.Ber. 93, 928 (1960)



IR-Spektrum des N,N-Dimethylborazans



IR-Spektrum des Kaliumboranats

Für das N,N-Dimethylborazan sind insgesamt folgende Schwingungen zu erwarten.

Deformations- und Valenzschwingungen, die von N-H und N-CH₃ Bindungen des Dimethylammoniumions herrühren (der Stickstoff besitzt in den Borazanen eine positive Ladung).

Deformationsschwingungen und Valenzschwingungen, die der CH₃ und der BH₃-Gruppe zukommen und schließlich noch die Absorptionen, die der semipolaren B-N Bindung zuzuschreiben sind.

Bei 2970 cm⁻¹ erkennt man die asymmetrische Valenzschwingung und bei 1470 cm⁻¹ die Deformationsschwingung der Methylgruppe. Ein Vergleich mit dem Spektrum des Kaliumboranats zeigt, daß die drei Banden 2260, 2300 und

2400 cm^{-1} zu den B-H- Valenzschwingungen³⁷⁾ und die Absorption bei 1155 cm^{-1} zu der asymmetrischen B-H Deformationsschwingung gehören. Für die asymmetrische N-H Valenzschwingung sekundärer aliphatischer Amine wird ein Bereich von 3050 - 3500 cm^{-1} angegeben, was das Auftreten einer Bande bei 3250 cm^{-1} erklären kann. Die Bande bei 1410 cm^{-1} fällt in den Bereich der N-H Deformationsschwingungen, der von 1400 - 1460 cm^{-1} reicht.

CH_3 -N Valenzschwingungen sekundärer aliphatischer Amine sind nicht sehr charakteristisch. Sie fallen in den Bereich von 1020 - 1220 cm^{-1} und sind von geringer Intensität. Die Bande bei 1030 cm^{-1} ist wohl zu stark ausgeprägt, um dafür aufzukommen. Für die CH_3 -N Deformationsschwingung wird der Bereich von 1430 bis 1460 cm^{-1} angegeben. Man findet eine schwache Bande bei 1430 cm^{-1} . Die Schulter auf der CH_3 -Deformationsschwingung bei 1460 cm^{-1} kann man auch dazu rechnen.

Es fehlt somit noch die Zuordnung der Absorptionen bei 3020, 1325, 1030, 936 und 890 cm^{-1} . Für die Schwingungen der B-N Bindung in Borazanen waren in der Literatur keine Vergleichsangaben aufzutreiben. Die bevorstehende Veröffentlichung von Nöth und Bayer soll diese Lücke füllen.

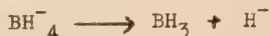
Aus der Rückschau betrachtet erscheint die beschriebene Darstellungsmethode dunkel. Calciumchlorid und Cyclohexan sind überflüssig, wichtig ist nur das Natriumboranat und das Dimethylformamid. Natriumboranat löst sich in Dimethylformamid unter Wärmeentwicklung. Papierchromatographisch läßt sich sofort nach dem Zusammengeben der beiden Komponenten N,N-Dimethylborazan nachweisen.

Welche Reaktion liegt nun der Bildung des Borazans zugrunde?

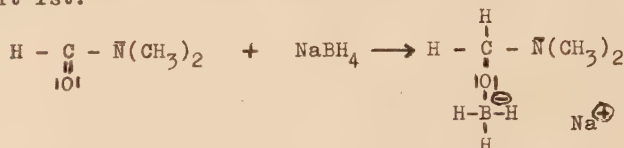
1) Den allgemeinen Vorstellungen über die Reduktion von Carbonylverbindungen mit Boranaten entspricht folgende

37) J. Goubeau und H. Kalkfuß Z.anorg.allg.Chem.
299, 160 (1950)

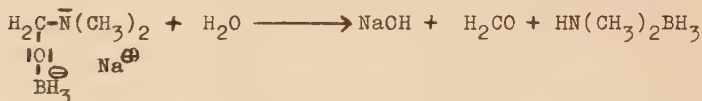
Möglichkeit. An das positiv polarisierte C-Atom der Carbonylgruppe überträgt das Boranat ein Hydridion.



Das dadurch entstehende hypothetische Borin übernimmt die negative Ladung vom Sauerstoff. Dabei entsteht ein komplexes Anion, dessen negative Ladung am Bor lokalisiert ist.

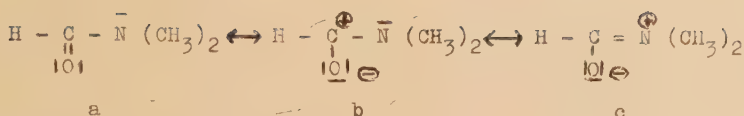


Verbunden mit dieser Reaktion ist eine Verminderung der Oxydationszahl des Kohlenstoffatoms um zwei positive Einheiten entsprechend dem Übergang von Ameisensäure zu Formaldehyd. Das C-Atom in diesem Komplex besitzt die Struktur eines N,O-Vollacetals, was eine hydrolytische Zersetzung wahrscheinlich macht.

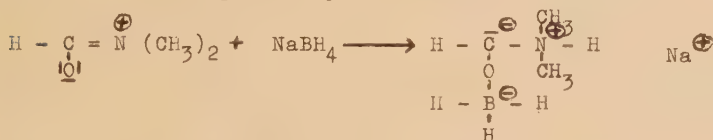


Wasser ist also für die Freisetzung der Reaktionsprodukte unbedingt notwendig. Bei diesem Versuch sind 17,5 mmol = 1,0 g N,N-Dimethylborazan isoliert worden. Für die Hydrolyse sind nach obiger Gleichung demnach nur 315 mg = 17,5 mmol Wasser erforderlich. Diese geringe Menge kann ohne Zweifel noch im Dimethylformamid enthalten sein.

2) Bei der eben beschriebenen Vorstellung besteht der erste Reaktionsschritt in einem Angriff des Natriumborats auf die Carbonyldoppelbindung. Die Mesomerielehre führt aber noch zu einer anderen Möglichkeit. Das freie Elektronenpaar des Amidstickstoffs kann an der Mesomerie der aufgerichteten Carbonyldoppelbindung anteilig werden.



Die elektronenabstoßende Wirkung der Methylgruppe (Hyperkonjugationseffekt der Methylgruppe) begünstigt diese Verschiebung. Das Elektronensystem verschmilzt zu einer Einheit. Es stellt sich eine Zwischenlage ein, die von den Formeln a, b und c eingrenzend beschrieben wird. Die Hydridanlagerung kann somit nicht nur am C-Atom, sondern auch am positiv polarisierten N-Atom stattfinden.



Die beiden benachbarten negativen Ladungen verhindern bestimmt eine Beständigkeit dieses Komplexes. Er zerfällt hydrolytisch nach

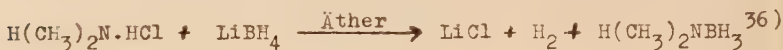
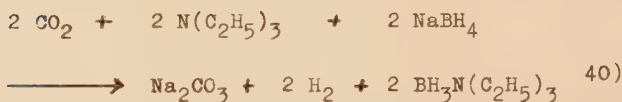
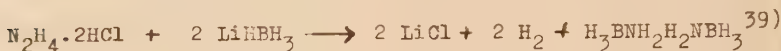


Formal stellt dieser Reaktionsmechanismus eine Hydrogenolyse der C - N Bindung dar. Diese Deutung hat aus folgendem Grund den Vorzug gegenüber der ersten. Säurederivate mit Ausnahme der Säurechloride werden im allgemeinen von Natriumborant nicht reduziert. Bei der Reduktion von Säureamiden und Säureestern durch Alanate und andere Boranate wird primär ein Angriff auf die Carbonyldoppelbindung angenommen. Da die Bildung des Borazans mit einer Reduktion des Dimethylformamids durch das Natriumborant verbunden ist, muß dann ein anderer Mechanismus ausschlaggebend sein. Hierfür bietet sich die Hydrogenolyse der C-N Bindung an.

3) Bei den bisherigen Betrachtungen dient das Wasser nur zur Freisetzung der Reaktionsprodukte durch Hydrolyse. Nun wird ihm die Hauptrolle zugeteilt. Es wird als erster Reaktionsschritt eine Hydrolyse des Dimethylformamids angenommen.



Die beiden Produkte aus der Hydrolyse teilen sich nun in das Natriumborarat, die Ameisensäure reagiert mit dem Natriumhydrid und geht unter Wasserstoffentwicklung in das Natriumformiat über, das Dimethylamin vereinigt sich mit dem Borin zu N,N-Dimethylborazan. Analog dem eben geschilderten Mechanismus verlaufen folgende Reaktionen.



Unabhängig vom Mechanismus der Reaktion läßt sich auf Grund der Bildung des N,N-Dimethylborazans folgendes sagen. Bei Reduktionen mit Natriumborarat in Dimethylformamid als Lösungsmittel muß mit der Anwesenheit von N,N-Dimethylborazan gerechnet werden, vor allem dann, wenn wässriges Dimethylformamid verwendet wird. Es ist durchaus möglich, daß unter diesen Bedingungen das eigentlich reduzierende Agens nicht mehr das Natriumborarat ist, sondern das Dimethylborazan. In diesem Zusammenhang ist eine Arbeit zu erwähnen, wo selektive Reduktionen mit Natriumborarat in wässrigem Dimethylformamid ausgeführt werden.⁴¹⁾

38) G.W. Schaeffer und E.R. Anderson J.Am.Chem.Soc. 71, 2143 (1949)

39) H. Nöth Angew.Chem. 72, 40 (1960)

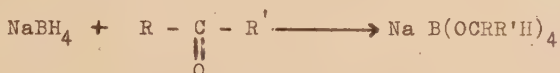
40) Fortschrittsber. Lev. 1960

41) D. Taub, R.D. Hoffsommer und N.L. Wendler J.Am.Chem.Soc. 81, 3291 (1959)
Fortschrittsber. Lev. 1960, 2153

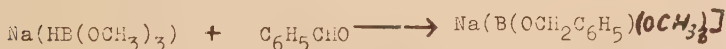
IV. Reduktionen mit Natriumhydrid bei Gegenwart katalytischer Mengen des Borsäuretri-t-butylesters

a) im Dimethyl- bzw. Diäthyläther des Diglykols

Bei der Reduktion von Aldehyden oder Ketonen mit Natriumboratanat fällt der entstehende Alkohol in Form eines Natriumtetraalkoxyborates an, wenn man nicht gerade in Wasser arbeitet.



Die Reaktionsgleichung gilt auch für die Reduktion durch Natriumtrialkoxyborhydride, wobei dann gemischte Tetraalkoxyborate entstehen.

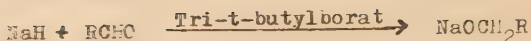


Tri-t-butylborat vermag kein Natrium-t-butylat anzulagern, weil die räumlichen Verhältnisse am zentralen Boratom für vier derartig voluminöse Liganden keinen Platz bieten.²¹⁾

Dieses Verhalten läßt sich sicher auch auf primäre und sekundäre Alkoholate ausdehnen, die nur schwer oder überhaupt nicht angelagert werden. Die Koordinationslücke am Bor gestattet aber noch die Anlagerung des wesentlich kleineren Hydridions. Die sinnvolle Kombination dieser Tatsachen führt zu folgender Auffassung. Bei der Reduktion von Aldehyden oder Ketonen mit Natriumtri-t-butoxyborhydrid muß der Borsäureester in Freiheit gesetzt werden, da das entstehende Natriumalkoholat diesen nicht binden kann.

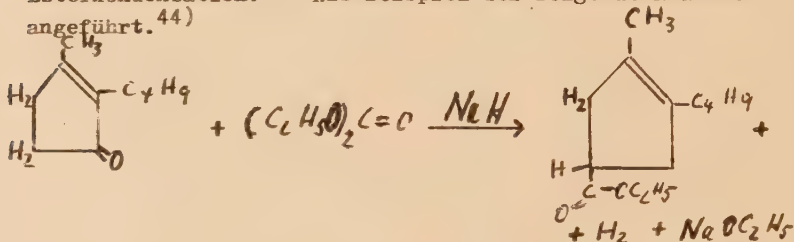


Der Borsäureester kann sich wieder mit frischem Natriumhydrid verbinden. Man kann also mit katalytischen Mengen an Ester auskommen.



Diese Reaktion bietet somit das Beispiel einer besonders durchsichtigen Katalyse.⁴²⁾

Jedoch taucht sofort eine Schwierigkeit auf. Die Bildung des Natriumhydrogenkomplexes erfordert Temperaturen über 120°C. Das Natriumhydrid vermag aber bereits bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur mit allen durch eine Carbonyldoppelbindung aktivierten α -ständigen Wasserstoffatomen unter Wasserstoffentwicklung zu reagieren, wobei die Natriumenolate entstehen.⁶⁾ So dient das Natriumhydrid neben dem Natriumamid und Natriumalkoholat als Kondensationsmittel bei der Claisenschen Esterkondensation.⁴³⁾ Als Beispiel sei folgende Reaktion angeführt.⁴⁴⁾



P.W. Samer und C.R. Hauser haben versucht, Reduktionen mit Natriumhydrid auszuführen.⁴⁵⁾ Nur beim Benzophenon erhalten sie in guten Ausbeuten Benzhydrol. Enolisierbare Ketone geben mit Natriumhydrid bei anschließendem Erwärmen die berechnete Menge Wasserstoff. Beim Aufarbeiten bekommt man unverändertes Keton und Kondensationsprodukte. Die Einwirkung von NaH auf Benzaldehyd in siedender Benzollösung liefert Benzylbenzoat nach Art einer Tischtschenko-Reaktion, wobei das in Spuren aus Benzaldehyd

42) R. Schrödel Diplomarbeit Univ.Erlangen 1955, unveröff.

43) Ind.Engng.Chem. 43, 1759 (1951)

44) S. Soloway J.Am.Chem.Soc. 69, 2932 (1947)

45) J.Am.Chem.Soc. 68, 2647 (1946)

und Natriumhydrid entstehende Natriumbenzylat den Katalysator bildet.

Deshalb wird zunächst versucht, am Beispiel des Benzaldehyds, bei dem zumindest eine Enolisierung ausgeschlossen ist, das katalytische Prinzip zu beweisen. Es wird folgende Reaktionsanordnung gewählt. Natriumhydrid wird mit katalytischen Mengen Tri-*t*-butylborat im Diäthyläther des Diglykols auf 150° gebracht. Dazu läßt man im Verlauf von vier Stunden frisch destillierten Benzaldehyd tropfen. Die folgende Tabelle berichtet über das Ergebnis.

Nr.	Benzaldehyd g	NaH %	Ester %	Zeit h	LM ml	Benzylalkohol %	Benzoesäure %	Benzylbenzoat %
1	8,0	200	22	4	50	75		
2	13,0	170	14	4	95	68	27	
3	15,0	130	10	3,5	85	67	23,5	
4	15,0	130	10	5,5	90 D	50	18,5	9,5
5	20,0	155	7,5	4	140 G	33,5	47	
		LiH						
6	15,0	140	10	5	100	87,5	5	
7	15,0	140	0	5	100	25	10	57

Erläuterungen: D = Dimethyläther des Diglykols
G = " " Glykols

Wichtig ist der Vergleich von Versuch sechs mit sieben. Ohne Esterzusatz entsteht als Hauptprodukt Benzylbenzoat.

Verwendet man anstelle des Diäthyl- den Dimethyläther des Diglykols, so geht bei der Reduktion mit Natriumhydrid und Ester die Ausbeute an Benzylalkohol von 68 auf 50% zurück. Dafür bildet sich etwas Benzylbenzoat.

Eigenartig ist das Ergebnis des fünften Versuches. Der Siedepunkt des Glykoldimethyläthers begrenzt die Reaktionstemperatur auf 83°, wo noch keine Bildung des Hydro-

genkomplexes erwartet werden kann. Weshalb bildet sich kein Benzylbenzoat? Die Bildung von Benzylalkohol und Benzoesäure tritt gewiß nicht erst beim Aufarbeiten durch eine Cannizzaro-Reaktion ein, denn beim Zutropfen des Benzaldehyds zum siedenden Reaktionsgemisch geht dieses allmählich in einen steifen Brei über, der sich kaum mehr rühren läßt. Bei der Cannizzaro-Reaktion ist für den stöchiometrischen Umsatz ein Mol Alkalihydroxyd erforderlich. Dieses fehlt aber im Reaktionsmedium.

Auffällig bei allen Versuchen sind die relativ großen Mengen an Benzoesäure, die sich isolieren lassen. Die Bildungsweise ist nicht recht durchsichtig. Deshalb sei auf folgende Beobachtung hingewiesen. Wenn ein Tropfen des Benzaldehyds auf die 150° heiße Reaktionslösung fällt, so zeigen sich auf der Oberfläche eine Fülle von Farben, die nach kurzer Zeit verschwinden. Kann es sich um folgende Reaktion handeln?



Zwar wird über die Reaktionslösung getrockneter Stickstoff geleitet, der aber sicher noch Spuren von Sauerstoff enthält, der die metallorganische Verbindung zur Benzoesäure oxydieren kann.

Es gibt noch eine andere Möglichkeit. Das Natriumhydrid enthält als Verunreinigung 20% Natrium. Von diesem ist durch die Arbeiten von Schlenck bekannt, daß es mit nicht enolisierbaren Aldehyden und Ketonen im protonenfreien Medium die radikalischen, intensiv gefärbten Ketylen gibt, welche extrem sauerstoffempfindlich sind. Diese letzte Deutung hat einen etwas konventionelleren Charakter und deshalb auch den größeren Gehalt an Wahrscheinlichkeit. Jedoch bestätigt die Tabelle trotz aller Besonderheiten die Richtigkeit des katalytischen Prinzips.

Ermuntert durch diese Versuche wird nun auch Acetophenon und Cyclohexanon umgesetzt, in der Hoffnung, daß die Reduktion durch den Natriumtri-*t*-butoxyborhydridkomplex

den Vorrang hat vor der Enolatbildung durch das Natriumhydrid und nicht überschaubaren Kondensationen. Die Versuche schlugen vollkommen fehl. Es läßt sich kein Alkohol isolieren. Der größte Teil des Ketons wird in Kondensationsprodukte überführt. Bei jedem Tropfen des Ketons, der auf das Reaktionsgemisch fällt, tritt sofort eine Wasserstoffentwicklung auf und die Farbe vertieft sich. Natrium- und Lithiumhydrid zeigen keinen Unterschied.

Beim Umsatz von Benzonitril läßt sich als Hauptprodukt Kyaphenin neben wenig Benzylamin isolieren.

b) im Autoklaven mit Tetrahydrofuran und Glykoldimethyläther als Lösungsmittel

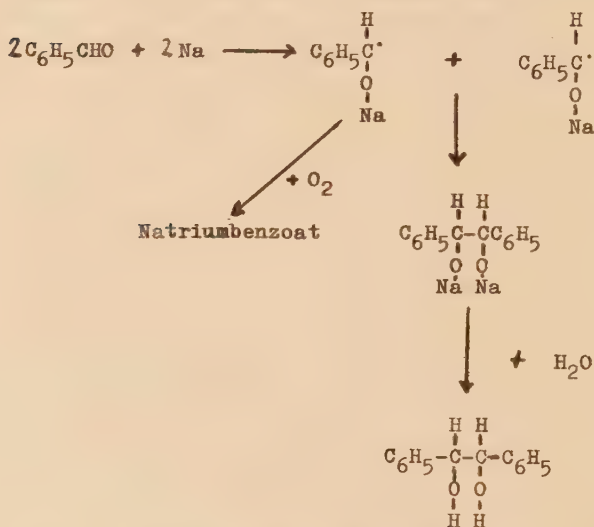
In diesem Fall müssen alle Reaktionspartner von vornherein vereinigt und gemeinsam auf die Reaktionstemperatur gebracht werden. Die folgende Zusammenstellung befaßt sich mit dem Benzaldehyd.

Nr.	Benzaldehyd mmol	NaH %	Ester %	Zeit h	Temp. °C	Konden- sations- produkte		Benzoe- säure
						Benzyl- alkohol %	Benzoat %	
1	250	116	10		145	47	19	13
2	250	120	10	12	137	55	32	-
3	250	133	10	4	160	50	33	-
4	250	116	18 P	12	120	<u>28,3</u>		-
5	<u>250</u>	<u>133</u>	<u>0</u>	<u>16</u>	<u>145-165</u>	<u>40,4%</u>	<u>Benzylbenzoat</u>	<u>3,3</u>

P = Triisopropylborat

Auch hier sei auf einige Besonderheiten hingewiesen. Die Benzoesäure entsteht nur in geringen Mengen, maximal 13%. Dafür bilden sich große Mengen eines festen Rückstandes (20 - 40%), der höchstens Spuren von Benzylbenzoat enthält. Durch Vakuumdestillation läßt sich daraus eine Substanz isolieren, der nach Analyse und Siedepunkt die Konstitution eines Hydrobenzoin zukommt. Der

Schmelzpunkt ist unscharf. Er liegt unterhalb des Schmelzpunktes des Isohydrobenzoin (119 - 120°, spaltbar) und des Hydrobenzoin (134 - 138, inaktiv). Dieses Verhalten ist zu erwarten, wenn beide Verbindungen nebeneinander entstanden sind. Arbeitet man im offenen Gefäß, so erhält man neben Benzylalkohol viel Benzoesäure, im geschlossenen Gefäß wenig Benzoesäure, dafür einen festen Neutralstoff, der zum Teil aus Hydrobenzoin besteht. Lassen sich diese beiden Tatsachen auf einen gemeinsamen Nenner bringen? Für die Bildung der Benzoesäure wird die Autoxydation des Ketyls verantwortlich gemacht. Es besteht kein Grund, weshalb im Autoklaven aus Natrium und Benzaldehyd nicht ebenfalls das Ketyl entstehen kann. Hier hat aber der Sauerstoff keinen Zutritt. Das Ketyl dimerisiert sich. Beim Zersetzen mit Wasser erhält man das 1,2-Diphenylglykol.



Nach diesem Mechanismus müssen Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin nebeneinander entstehen, da die Dimerisation der Radikale keine sterische Vorzugsrichtung aufweist.

dung des Hydrobenzoin's über das Ketyl hat entschieden den Vorzug vor der über die natriumorganische Verbindung.

Auch Acetophenon und Cyclohexanon werden trotz der entmutigenden Ergebnisse bei den hochsiedenden Äthern im Autoklaven mit Natriumhydrid umgesetzt. Die Tabelle gibt Auskunft über die Ergebnisse.

Nr.	Acetophenon		LM	Ester	Zeit	Temp.	Reaktionsprodukte		
	Mol	%					Aceto-phenon	Phenyl-methyl-carbinol	Kondensationspr.
					h	°C	%	%	%
1	0,25	133	THF	16	7	150	40	41	10
2	0,25	125	"	16	14	140	43	23	20
3	0,25	125	DPÄ	17	14	150	40%(zusammen)		48,5
4	0,25	125	GDÄ	17	14	140	34	32	17
5	0,25	125	"	17	6	185	37%(zusammen)		40
6	0,25	140	"	17	3,5	180	42,5	24	10
7	0,25	168	THF	10	10	140	56,5	18,4	
8	0,25	176	"	10	12	180	48,6	28	16,5
	Cyclohexanon		LM	Ester	Zeit	Temp.	Cyclohexanon		
	Mol	%					hexanon	hexanol	Kondensationspro.
					h	°C	%	%	%
9	0,25	145	THF	17,5	15	150		50	2
10	0,25	168	GDÄ	10	14	150	26,5	37,6	4
11	0,25	150	THF	10	16	150	38	38	2
12	0,25	300	"	22,5	14	150	15,6	62,5 ^m	2
13	0,25	265	"	21	14	130-180		60 [*]	2
14	0,25	265	"	0	13	160	8,6	31,6	46,9

Abkürzungen: THF = Tetrahydrofuran
 DPÄ = Diisopropyläther
 GDÄ = Glykoldimethyläther

Es kämen von diesen Lösungsmitteln jeweils 250-300 ml zur Anwendung.

Überraschend ist die geringe Menge an Kondensationsprodukten, die beim Acetophenon, von Ausnahmen abgesehen, 10 - 20% betragen und beim Cyclohexanon unter 4% liegen. Beim Zusammengeben der Reaktionspartner im Autoklaven tritt beim Acetophenon bereits bei Raumtemperatur nach wenigen Sekunden eine unter Umständen stürmisch verlaufende Wasserstoffentwicklung ein, die mit einer Erwärmung und Braunfärbung verbunden ist. Es geht folgende Reaktion vor sich.



Beim Cyclohexanon bleibt diese Reaktion in der Kälte aus. Dafür tritt sie beim Aufheizen ab 50° ein, was sich am Manometer durch einen raschen Druckanstieg verrät, der beim Acetophenon natürlich ausbleibt. Die leichte Bildung des Enolats aus dem Acetophenon geht darauf zurück, daß das mesomere System des Enolat-Anions in Konjugation zu den Doppelbindungen des aromatischen Kerns treten kann.

Von entscheidender Bedeutung ist die Frage, ob das gesamte Keton oder nur ein Teil in das Natriumenolat umgewandelt wird. Ist bei Temperaturen von 120° - 150° noch unverändertes Keton vorhanden, so entsteht der Alkohol daraus durch Reduktion. Liegt hingegen das Keton schon als Enolat vor, so ist man zu der Annahme gezwungen, daß dieses reduziert wird. Es ist aber in der Literatur kein Beispiel bekannt, bei dem die einfachen Enolate von Aldehyden oder Ketonen durch komplexe Metallhydride in die entsprechenden Alkohole überführt werden. Behandelt man das Natriumenolat des 2-Methylcyclohexanon(1) mit Lithiumaluminiumhydrid mehrere Stunden in siedendem Diäthyläther, so kann man beim anschließenden Aufarbeiten nur das Keton zurückgewinnen.⁴⁶⁾ Betrachtet man die Reaktionsbedingungen, so wird es unwahrscheinlich, daß

46) A.S. Dreiding und J.A. Hartmann J.Am.Chem.Soc. 75, 939 (1953)

bei hohen Temperaturen noch nicht enolisiertes Keton vorliegt. Die Reduktion des Ketons kann etwa erst ab 120° eintreten, weil unterhalb dieser Temperatur Natriumhydrid nicht mit dem Borsäureester reagiert. Das Keton müßte also die Zeit, die während des Aufheizens von Raumtemperatur bis 120° verstreicht, unverändert überleben, trotz der kräftigen Durchmischung beim Schütteln und des überschüssigen Natriumhydrids. Das klingt unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, daß die Enolatbildung beim Acetophenon nach kurzem Stehen schon in der Kälte eintritt. Das gleiche gilt auch für das Cyclohexanon, wo sich die Enolatbildung durch den Druckanstieg bei mäßigen Temperaturen bemerkbar macht. Zieht man noch den Versuch in Betracht, der eine 62-proz. Ausbeute an Cyclohexanol bei einem doppelten Überschuß an Natriumhydrid gibt, so wird es sicher, daß dieser Alkohol nur aus dem Enolat entstanden sein kann. Denn niemals bleiben etwa 70% (wenn 62%-isoliert werden, ist diese Zahl nicht zu hoch gegriffen) des eingesetzten Cyclohexanons neben einem derartig riesigen Überschuß an Natriumhydrid während des Aufheizens unverändert. Um diese Schlußfolgerung zu erhärten, wird bei einem Versuch von vornherein an Stelle des Ketons das Natriumenolat eingesetzt. Das Reaktionsprodukt, ein Gemisch aus Alkohol und Keton, enthält 36,3% des Alkohols.

Dem widerspricht auch nicht, daß es einige Versuche (1,4 und 9) gibt, bei denen die Ausbeute an Alkohol etwas höher ist, als dem über 100% vorhandenen Natriumhydrid entspricht. Dies deutet natürlich auf eine Reduktion ohne vorherige Enolisierung hin. Aber beim ersten Versuch ist die Hälfte des Katalysators, also 8%, in Form des Natriumtri-*t*-butoxyborhydrids zugesetzt worden, wodurch die Menge an anionischem Wasserstoff erhöht wird. Dieser Mehrbetrag kommt gerade für die Differenz auf. Zu den anderen Versuchen ist zu sagen, daß sich das Natriumhydrid nicht genau einwiegen läßt, was diese kleinen Unregelmäßigkeiten erklärt.

Auch aus einem anderen Grund ist die Anwesenheit von unverändertem Keton neben dem entsprechenden Natrium-enolat unverständlich, denn die Kombination dieser beiden Stoffe muß bei 150° unausweichlich zu einer raschen Aldolkondensation führen. Dann müßten aber wesentlich größere Mengen an Kondensationsprodukten entstehen.

Das Ausbleiben größerer Mengen an Kondensationsprodukten bei Reaktionen im Autoklaven im Gegensatz zu den Versuchen im offenen Gefäß kann mit einer unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit von Enolatbildung und Kondensationsreaktion in Zusammenhang gebracht werden. Das Natriumhydrid reagiert bei relativ niedrigen Temperaturen, wo offenbar die Geschwindigkeit der Aldolreaktion langsam ist, mit dem Keton unter vollständiger Enolisierung. Das Natriumenolat findet dann bei hohen Temperaturen keinen Partner für eine Aldolkondensation. Anders bei Versuchen im offenen Gefäß. Hier wird das Acetophenon oder Cyclohexanon bei 150° zugetropft. Hier kann neben der Enolatbildung sofort noch eine Aldolkondensation mit noch nicht enolisiertem Keton eintreten. Diese Argumentation steht allerdings auf wackligen Füßen. Aber eine andere Erklärung läßt sich nicht recht finden, falls man nicht vom Schlagwort Lösungsmiteleinfluß Gebrauch macht, der aber in diesem Fall einer theoretischen Deutung nicht zugänglich ist. Der Unterschied zwischen einem hoch- und niedrigsiedendem Äther kann doch keine derartigen Unterschiede in sich bergen.

Da also sicher eine 100-proz. Enolisierung der Reduktion vorgelagert ist, sind alle Versuche, bei denen nicht mehr als 200% Natriumhydrid verwendet werden, unverständlich. Da dies die meisten sind, muß eine Entschuldigung dafür angeführt werden. Der Umfang der Enolatbildung wurde nicht rechtzeitig erkannt. Für die Enolatbildung habe ich das dem Natriumhydrid als Verunreinigung beigemengte Natrium verantwortlich gemacht. Deshalb wurde auch die Natriumhydridmenge klein gehalten, weil damit auch der Natriumgehalt gering bleibt. Dies ist falsch, weil das

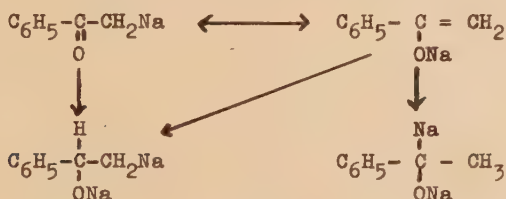
Natriumhydrid genau so gut, wenn nicht sogar rascher, mit enolisierbaren Ketonen reagiert als das Natrium. Außerdem habe ich irrtümlich angenommen, daß das Enolat nicht reduziert wird, das dann beim Zersetzen mit Wasser wieder das ursprüngliche Keton gibt. Vor allem hat folgender Umstand den wahren Sachverhalt verschleiert. Die Reduktion des Acetophenons mit 170% Natriumhydrid führt nur zu einer etwa 30-proz. Bildung des Alkohols. Beim Aufarbeiten findet man noch Natriumhydrid. Man muß annehmen, daß die Reduktion des Enolats von Acetophenon selbst bei überschüssigem Natriumhydrid nur sehr langsam und dann auch nur unvollständig abläuft.

Es scheint auch so zu sein, als ob das Enolat des Acetophenons wesentlich schwieriger reduziert wird als das des Cyclohexanons, was man unschwer mit der leichten Bildung des ersteren in Zusammenhang bringen kann.

Somit bleiben nur drei Versuche übrig mit einem Natriumhydrideinsatz von mehr als 250%. Diese sind einer eingehenden Diskussion würdig. Jeder Versuch enthüllt, je nach den speziellen Reaktionsbedingungen, neue Gesichtspunkte. Interessant ist, daß man auch ohne Esterzusatz das Cyclohexanon zum Alkohol reduzieren kann. Allerdings sind die Ausbeuten wesentlich geringer als mit Esterzusatz, was natürlich die Bedeutung des letzteren eindeutig beweist. Die große Menge an Kondensationsprodukten, die bei dem Versuch ohne Ester isoliert werden, zeigt auch, daß die Reduktion des Enolats bei den Versuchen mit Ester den Vorrang hat vor der Kondensation des Natrium-enolats. Ist hingegen der Ester nicht zugegen, was gleichbedeutend ist mit einer Verminderung der Geschwindigkeit der Reduktion des Enolats, so gewinnt eben die Kondensation die Überhand.

Die beiden anderen Versuche (12 und 13) zeigen in der Tabelle das gleiche Aussehen, unterscheiden sich aber in der Aufarbeitungsmethode. Der Grund und die Art der Abänderung wird im experimentellen Teil geschildert (Seite 73).

Da das Enolat das eigentliche Substrat ist, auf welches das Natriumhydrid wirkt, wird die Frage nach dem Mechanismus interessant. Das Anion der Enolate läßt sich in zwei mesomeren Formen schreiben. In der einen ist die negative Ladung auf dem Sauerstoff lokalisiert, in der anderen auf dem Kohlenstoff. Dementsprechend ergeben sich auch zwei Möglichkeiten für den Angriff des Natriumhydrids. Es kann sich um eine Hydrierung der Carbonyldoppelbindung handeln. Dies entspricht den konventionellen Vorstellungen. Aber das Natriumhydrid kann sich auch an die Kohlenstoffdoppelbindung anlagern. Dafür ergeben sich zwei Richtungen. Sie führen zu verschiedenen natriumorganischen Verbindungen, welche bei der Zersetzung mit Wasser natürlich die gleiche Verbindung geben. Einmal ist das Natrium mit dem gleichen C-Atom verbunden, das auch die Hydroxylgruppe trägt, bei der anderen Möglichkeit mit dem α -ständigen.



Das Natriumhydrid entfaltet also bei Gegenwart des Tri-t-butylborats und bei 150° eine Reduktionskraft, die die des Lithiumaluminiumhydrids in siedendem Diäthyläther übertrifft. Ob das letztere auch bei 150° Natrium-enolate reduziert, sei dahingestellt. Wenn nun schon Enolate reduziert werden, müßte dies erst recht für die Natriumsalze von Carbonsäuren gelten, die bei niedrigen Temperaturen schon durch das Lithiumaluminiumhydrid angegriffen werden. Jedenfalls bildet Natriumhydrid, Tri-t-butylborat bei 150° im Autoklaven mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittel ein System, das für eine kräftige Reduktion bürgt. Nur verhindert die kondensierende Wirkung des Natriumhydrids und der durch Reduktion entstehenden Alkoholate eine umfassende Anwendung. Benzoe-

säuremethylester und Benzonitril geben nur Spuren der zu erwartenden Reduktionsprodukte. Die Hauptmenge hat sich kondensiert.

Mit Ausnahme der beiden durch einen Stern gekennzeichneten Versuche werden nur Gemische aus Alkohol und Keton isoliert. Das letztere wird quantitativ nach der Methode von Stillmann und Reede bestimmt.⁴⁷⁾⁴⁸⁾⁴⁹⁾ Der Alkohol wird durch das 3,5-Dinitrobenzoat nachgewiesen. Er verrät sich außerdem im Anstieg des Siedepunktes während der Vakuumdestillation. Die untersuchten Alkohole siedeten im Wasserstrahlvakuum um 10° - 20° höher als die zugehörigen Ketone. Dies hängt mit der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der zwischenmolekularen Kräfte zusammen.

	Siedepunkte	
	760 Torr	10 Torr
Acetophenon	203°	83°
Phenylmethylcarbinol	203,6°	92°
Cyclohexanon	155°	44°
Cyclohexanol	160,5°	63°
2-Methylcyclohexanon	163°	51°
2-Methylcyclohexanol	166°	77° bei 20 Torr

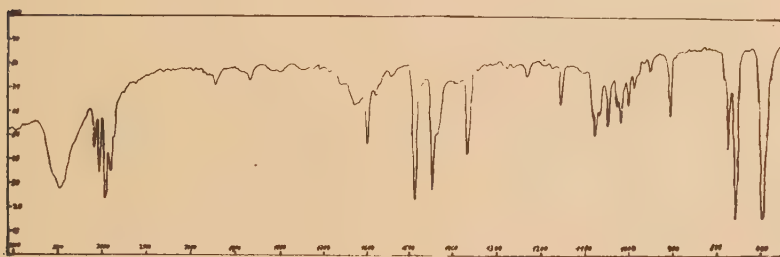
Aus dem Rückstand der Acetophenon-Reduktion läßt sich durch Umkristallisieren aus verdünntem Methanol eine Substanz isolieren, deren Analyse und Siedepunkt auf den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ hinweist. Die gleiche Zusammensetzung besitzt das 2,3-Diphenylbutan. Diese Auffassung wird durch die Betrachtung des IR-Spektrums gestützt, das dem des Polystyrols ähnelt.

47) Houben-Weyl, Georg Thieme-Verlag Stuttgart, 4. Auflage, Band 2, S.462

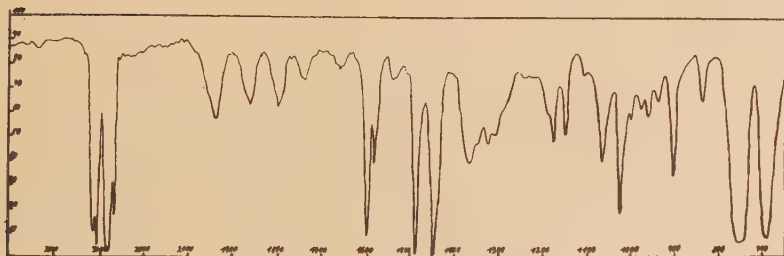
48) Angew.Chem. 63, 177 (1951)

49) Analyt.Chem. 22, 764 (1950)

Es wird sich auch hier um ein Gemisch der Meso-Form und des spaltbaren Racemats handeln. Dies erklärt den unscharfen Schmelzpunkt. Die Bildungsweise ist ungeklärt. Vielleicht handelt es sich um eine Reduktion des Acetophenons durch das metallische Natrium, wobei gleichzeitig eine Dimerisierung eintritt, analog den Nebenprodukten der Clemmensenreduktion.



IR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs $C_{16}H_{18}$



IR-Spektrum des Polystyrols

Das IR-Spektrum bestätigt zwei Strukturmerkmale des 2,3-Diphenylbutans.

- 1) die Methylgruppe
- 2) den monosubstituierten aromatischen Kern.

Die Valenzschwingungen der CH_3 -Gruppe befinden sich bei 2962 und 2872 cm^{-1} , beobachtet werden 2960 und 2880 cm^{-1} . Die asymmetrische Deformationsschwingung bei 1450 cm^{-1} fällt mit der gemessenen zusammen, für die symmetrische werden 1375 cm^{-1} angegeben, gefunden werden 1370 cm^{-1} .

Den Benzolkern erkennt man an den C=C Valenzschwingungen, die zu zwei Banden bei 1600 und 1500 cm^{-1} führen, beobachtet werden 1495 und 1603 cm^{-1} . Die beiden Banden bei 3010 und 3050 cm^{-1} gehören der aromatischen =C-H Valenzschwingung an. Monosubstituierte Aromaten zeigen eine starke Bande zwischen 730 und 770 cm^{-1} , eine zweite bei 690 cm^{-1} . Die letzte fehlt bei o-disubstituierten Aromaten. In guter Übereinstimmung hiermit werden Absorptionen bei 756 und 695 cm^{-1} gefunden. Eine Absorption zwischen 1065 und 1075 cm^{-1} dient nicht zur Erkennung eines monosubstituierten aromatischen Kerns, kann aber als endgültige Bestätigung verwendet werden, eine schwache Bande bei 1078 cm^{-1} wird beobachtet; außerdem trägt diese noch eine Schulter bei 1068 cm^{-1} .

Verwendet man bei der Reduktion anstelle des Natriumhydrids der Firma Degussa das Präparat vom Schuchardt, so erhält man zur Hauptsache Kondensationsprodukte, die man mit der schlechten Qualität dieses Natriumhydrids in Zusammenhang bringen kann. Die Bildung des Enolats findet nicht so rasch und vor allem nicht so vollständig statt wie bei dem sehr reaktionsfähigen Natriumhydrid der Degussa. Daraus folgt, daß beim Aufheizen noch unverändertes Keton vorliegt. Dieses reagiert mit dem Enolat unter Aldolbildung. Diese ist zwischen zwei Molekülen Enolat nicht so leicht möglich, denn sie verlangt neben einer aktiven Methylengruppe eine unveränderte Carbonylgruppe. Im Natriumenolat ist aber der Charakter der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung gegenüber dem

zugrundeliegenden Keton verändert. Die Neigung zu Additionsreaktionen, die mit der Aufrichtung der Carbo-nylbindung verbunden sind, ist sicher abgeschwächt.

Auch das Verhalten von Benzophenon und Schiff'schen Ba-sen wird im Autoklaven geprüft. Die folgende Tabelle faßt die Reaktionsbedingungen und die Ausbeuten zusam-men.

	Benzophenon Mol	NaH %	Ester %	Zeit h	Temp. °C	Benzhydrol %	Benzophenon %
1)	0,2	154	10	12	130	70,5	
2)	0,2	154	0	14	150-180	42	47
Benzanil						Chlorhydrat des sekundären Amins	
3)	0,25	140	10	5	150	83,3	
4)	0,21	140	0	3,5	150	52	
Cyclohexanonanil							
5)	0,23	140	10	5	150	91,5	

Die Angabe von 70,5% beim ersten Versuch bezieht sich bereits auf das aus Ligroin umkristallisierte Benzhydrol mit einem Schmelzpunkt von 68°. Im zweiten Versuch wird ein Gemisch aus Benzhydrol und Benzophenon isoliert, in dem das letztere quantitativ bestimmt wird. Der Differenz-betrag wird dem Benzhydrol zugeschrieben. Dieses wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ligroin rein er-halten und durch den Schmelzpunkt identifiziert. Das Benzophenon wird schon durch das Natriumhydrid allein reduziert, worauf bereits F.W. Swamer und C.R. Hauser hingewiesen haben⁴⁵⁾. Dies überrascht nicht, denn das Benzophenon ist in der Fülle der organischen Verbindungen diejenige Substanz, die einer Kondensation keinen An-griffspunkt bietet. Aber trotz der hohen Reaktionstemp-eratur, der langen Dauer des Versuches und des über-schüssigen Natriumhydrids ist die Reduktion unvollkommen. Die Geschwindigkeit und auch die Ausbeute läßt sich durch den Zusatz des Komplexbildners erhöhen, obwohl dann

die Reaktion einen Umweg nimmt.

Das gleiche gilt auch für die Reduktion der beiden Schiffischen Basen. Bemerkenswert ist, daß auch das Anil des Cyclohexanons ohne Kondensation reduziert wird. Es enthält zur Azomethin-Bindung α -ständige Wasserstoffatome. Man muß annehmen, daß eine Kohlenstoff-Stickstoff Doppelbindung eine α -ständige C-H Bindung nicht im gleichen Maße aktiviert wie eine Carbonyl-Doppelbindung. Bei der Reduktion der Schiffischen Basen mit Natriumhydrid entstehen die Natriumsalze sekundärer Amine, die gut in Tetrahydrofuran löslich sind.

Die allgemeine Bedingung für eine katalytische Hydridreduktion besteht darin, daß die reduzierte Verbindung den Komplexbildner, der das Metallhydrid aktiviert, nicht bindet. Der Borsäuretri-*t*-butylester erfüllt diese Forderung, weil die Koordinationslücke am zentralen Boratom für die Alkoholatanionen zu klein ist. Wenn die reduzierte Verbindung einen derartig schwach basischen Charakter aufweist, daß sie mit der Ansolvosäure keinen stabilen Komplex geben kann, so ist dadurch eine zweite Möglichkeit gegeben. Aus diesem Grund kann man Nitrobenzol mit Natriumhydrid bei Gegenwart katalytischer Mengen an Aluminiumäthylat zu Azobenzol reduzieren, weil das letztere die Ansolvosäure nicht anlagert. Es läßt sich auch noch eine dritte Möglichkeit ausdenken. Sie besteht darin, daß man eine so schwache Ansolvosäure wählt, daß sie mit der reduzierten Verbindung, in den meisten Fällen ist es das Alkoholat, keine Bindung eingehen kann. Aber hier ist die Gefahr natürlich groß, daß der Komplexbildner auch nicht das Metallhydrid aktiviert.

V. Reduktionen mit Natriumtriisopropoxyborhydrid in überschüssigem Triisopropylborat als Lösungsmittel

Der Triisopropylester zeichnet sich vor den anderen Estern der Borsäure durch seine bequeme Darstellung aus. Außerdem läßt sich das Natriumtriisopropoxyborhydrid durch Kochen von Natriumhydrid in überschüssigem Ester leicht gewinnen. Diese Tatsachen laden zu einer Reduktion organischer Verbindungen in überschüssigem Ester als Lösungsmittel ein, wobei auf eine Isolierung des Hydrid-Komplexes in fester Form verzichtet wird. Die Ausbeuten an Alkohol betragen beim Cyclohexanon 71%, beim Acetophenon 67%. Der Restbetrag wird in Form von Kondensationsprodukten isoliert. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß ein Mol Natriumalkoholat ein Mol Borsäureester bindet, der dann beim Zusetzen mit verdünnter Säure verloren geht. Die großen Mengen an Borsäure und Isopropanol erschweren die Aufarbeitung. Auch Ester und Nitrile werden angegriffen, was aus dem Verbrauch des Hydrids hervorgeht. Der Reduktion überlagert sich hier aber eine Kondensation.

Experimenteller Teil

=====

Behandlung der Lösungsmittel:

Da die Alkalimetallhydride extrem empfindlich gegen alle protonenabspaltenden Verbindungen sind, muß bei allen Versuchen auf den Ausschluß von Wasser und Feuchtigkeit besonders geachtet werden. Selbst die unerwünschte Anwesenheit von C-H aciden Verbindungen ist zu vermeiden.

Zur Reinigung wird das Tetrahydrofuran mehrere Wochen über Ätzkali stehen gelassen. Vor Gebrauch wird es bei allen Versuchen über Lithiumaluminiumhydrid destilliert. Ebenso werden alle sonst noch verwendeten Äther kurz vor dem Einsetzen in die Reaktion mehrere Stunden mit Lithiumaluminiumhydrid oder Natriumhydrid am Rückfluß gekocht und dann abdestilliert.

Das Dimethylformamid wird zur Reinigung im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Darstellung von Triisopropylborat

186 g (3,0 Mol) Borsäure, 1130 ml (14,5 Mol) Isopropanol werden mit 750 ml Benzol in einen 2 Liter Rundkolben gefüllt. Dieser trägt eine 1 Meter lange Raschigkolonne mit einem Wasserabscheider. Nach 12-stündigem Erhitzen haben sich 200 ml Wasser abgeschieden, das etwas Isopropanol enthält. Die Temperatur des Ölbad es wird auf 150° - 160° gesteigert, wobei über die Kolonne Benzol und überschüssiges Isopropanol abdestillieren. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert. Nach einem geringen Vorlauf, der einem neuen Ansatz zugesetzt werden kann, wird der Ester bei 38° und 10 Torr aufgefangen. Ausbeute: 400 - 440 g (71-78%).

Für die Darstellung von Tri-t-butylborat wird die gleiche Apparatur verwendet. 123,6 g (2,0 Mol) Borsäure, 667 g (9 Mol) t-Butanol und 500 ml Benzol geben nach 184 Stunden 111 ml einer wässrigen Schicht und 293 g (64%) Tri-t-butylborat vom Siedepunkt 58° bei 10 Torr.

Darstellung von Natriumtrimethoxyborhydrid nach dem Extraktionsverfahren

70 g 20-proz. Natriumhydriddispersion (entsprechend 14,0 g, 0,584 Mol) werden an einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Das Natriumhydrid muß noch xylölfeucht sein, da es im trockenen Zustand an der Luft selbstentzündlich ist. Auf sorgfältigen Ausschluß von Feuchtigkeit muß geachtet werden. Schnelles Arbeiten empfiehlt sich. Das Natriumhydrid wird bei allen Versuchen durch Absaugen vom Xylol befreit. Deshalb ist die Einwaage des Natriumhydrids auch gewissen Schwankungen unterworfen. Das Hydrid füllt man dann sofort in die Hülse eines Heißeextraktors. Der Siedekolben enthält 300 ml frisch über Lithiumaluminiumhydrid destillierten Glykoldimethyläther und 65,5 ml (0,575 Mol) Trimethylborat. Man hält sechs Stunden im Sieden, wobei auf einen kräftigen Durchlauf des Extraktionsgutes zu achten ist. Man läßt dann über Nacht langsam auf Raumtemperatur abkühlen. Am nächsten Morgen ist der Boden des Siedekolbens mit großen plattenförmigen, durchsichtigen Kristallen bedeckt. Durch Dekantieren wird die Mutterlauge abgetrennt. Der Rückstand, dem noch etwas Mutterlauge anhaftet, wird vier Stunden bei Raumtemperatur und 0,1 Torr getrocknet. Dabei verwittern die Kristalle und werden undurchsichtig.

Ausbeute 33,0 g.

Gehaltsbestimmung: 214,8 mg werden mit konz. Salzsäure in einer Zerewitinoff-Apparatur zersetzt. Sie entwickeln bei 743 Torr und 20° 3,1 ml Wasserstoff, auf Normalbedingungen umgerechnet 2,8 ml. Dies entspricht 13,7 ml pro g.

Das Lösungsmittel der Mutterlauge (Sdp. 83°) wird bei Normaldruck (Ölbad 130°) im getrockneten Stickstoffstrom eingedampft. Der Rückstand wird kurz im Wasserstrahlvakuum bei 130° getrocknet und zur Befreiung von letzten Spuren des Glykoldimethyläthers vier Stunden bei Raumtemperatur auf 0,1 Torr evakuiert.

Ausbeute 40,0 g

Gehaltsbestimmung, ausgeführt wie oben: 163 ml/g.

In der Extraktionshülse bleibt das Natrium in Form kleiner Kugeln zurück.

Darstellung von Natriumtriisopropoxyborhydrid

In einen mit Rückflußkühler, dem ein Trockenrohr aufgesetzt ist, und KPG-Rührer versehenen 500 ml Dreihalskolben werden 8,0 g Natriumhydrid und 300 ml Triisopropylborat eingefüllt. Man hält zwanzig Stunden bei gelindem Sieden. Als Heizquelle ist ein Ölbad einer elektrischen Heizhaube entschieden vorzuziehen. Mit zunehmender Reaktionsdauer nimmt die feste Substanz stark an Menge zu. Der Kolbeninhalt läßt sich nur mehr schlecht rühren. Eine Heizhaube kann zu einer lokalen Überhitzung führen, wobei dann an dieser Stelle der Inhalt verschmort.

Der Ester wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Zwischen Apparatur und Wasserstrahlpumpe wird ein Trockenrohr geschaltet. Die letzten Reste des Esters werden durch dreistündiges Trocknen bei 90° im Vakuum einer Ölpumpe entfernt.

Ausbeute 63,0 g Gehalt an H^- : 103 ml/g (theoretisch
106 ml/g).

Darstellung von Lithiumtriisopropoxyborhydrid

1,25 g 80-proz. Lithiumhydrid werden mit 180 ml Triisopropylborat 14 Stunden am Rückfluß gekocht. Der Rückflußkühler ist mit einem Trockenrohr versehen. Die weitere Aufarbeitung wird in der gleichen Weise wie beim Natriumkomplex vorgenommen.

Ausbeute 23,5 g

Gehalt an H^- : 117 ml/g (theoretisch 114 ml/g).

Das Reaktionsprodukt wird auf Lithium und Bor analysiert. Eine abgewogene Probe (50 - 100 mg) wird mit n/20 HCl gegen Methylrot titriert. Nach Zusatz von Mannit wird in der Kälte und unter geringem Umschütteln die Borsäure mit n/20 NaOH gegen Phenolphthalein titriert.

1 ml n/20 HCl entspricht 0,348 mg Li

1 ml n/20 NaOH " " 0,541 mg B

Einwaage: 70,3 mg Verbrauch an n/20 HCl: 9,0 ml = 4,44%

" " n/20 NaOH: 7,1 ml = 5,46%

68,1 mg " " n/20 HCl: 8,8 ml = 4,49%

" " n/20 NaOH: 7,0 ml = 5,55%

Berechnete Werte: Li : 3,54%

B : 5,52%

Der um 0,9% zu große Lithiumwert rührt von dem Gehalt an Lithiumhydroxyd her, mit dem das Lithiumhydrid verunreinigt ist.

Darstellung von Natriumtri-t-butoxyborhydrid

5,8 g (242 mMol) NaH werden zusammen mit 35 g (152mMol) Tri-t-butylborat und 300 ml frisch über Lithiumaluminiumhydrid destilliertem Tetrahydrofuran in einen 500 ml fassenden Schüttelautoklaven gefüllt. Im Laufe von zwanzig Minuten wird auf 140° geheizt. Man schüttelt eineinhalb bis zwei Stunden bei dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen wird vom Natrium, das sich am Boden in Form metallisch glänzender Kugeln abscheidet, abdekantiert. Um eine klare Lösung zu bekommen, muß noch zentrifugiert werden. Das Tetrahydrofuran wird im getrockneten Stickstoffstrom abdestilliert. Man trocknet den Rückstand ein bis zwei Stunden bei 80° im Vakuum einer Ölpumpe.

Ausbeute 31,0 g.

Die Analyse auf Natrium, Bor und Hydrid wird, wie schon beschrieben, ausgeführt.

1 ml n/20 HCl entspricht 1,15 mg Natrium

Einwaage: 210,2 mg

Verbrauch an n/20 HCl : 19,0 ml = 21,8 mg = 10,4%

" " n/20 NaOH: 14,0 ml = 7,57 mg = 3,6%

Einwaage: 139,5 mg 736 Torr, 21°C

entwickeltes Wasserstoffvolumen: 17,5 ml = 15,7 ml_{red.}
= 0,703 mg H⁻
= 0,504%
= 113 ml/g

Berechnung des Atomverhältnisses:

$$\frac{10,4}{23} : \frac{3,6}{10,82} : \frac{0,504}{1} = 1,37 : 1 : 1,52$$

Verlust an aktivem Wasserstoff: Es werden 242 mMol 80-proz. Natriumhydrid eingesetzt. Diese entsprechen 194 mMol reinem Natriumhydrid. Diese entbinden unter reduzierten Bedingungen 4320 ml Wasserstoff. Es werden 31,0 g mit einem Hydridgehalt von 113 ml/g isoliert, insgesamt also 113 ml/g . 31 g = 3500 ml. Der Verlust beträgt also 820 ml.

Umsatz von Lithiumhydrid mit Tri-t-butylborat

5,0 g 80-proz. Lithiumhydrid (0,63 Mol) werden mit 30 g (0,13 Mol) Tri-t-butylborat und 300 ml Tetrahydrofuran in einem 500 ml fassenden Schüttelautoklaven 21 Stunden bei 155° geschüttelt. Nach dem Abkühlen wird die Ätherlösung rasch abgesaugt. Eine Trennung der festen Schwebeteilchen (Lithiumhydroxyd und nicht umgesetztes Lithiumhydrid) von der Lösung durch Zentrifugieren ist nicht möglich. Das Tetrahydrofuran wird im getrockneten Stickstoffstrom auf einem siedenden Wasserbad entfernt. Der Rückstand wird noch ein bis zwei Stunden bei 80° im Vakuum einer Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute 29,0 g

Analyse:

Einwaage: 62,0 mg Verbrauch an n/20 HCl : 16,6 ml =

5,76 mg = 9,3%

Verbrauch an n/20 NaOH: 4,75 ml =

2,57 mg = 4,14%

Einwaage: 88,3 mg 743 Torr , 18°

entwickeltes Wasserstoffvolumen: 30,0 ml = 27,5 ml_{red.}

= 1,23 mg H⁻

= 1,4%

= 321 ml/g

Berechnung des Atomverhältnisses:

$$\frac{9,3}{6,95} : \frac{4,14}{10,82} : \frac{1,4}{1} = 3,5 : 1 : 3,66$$

Berechnung der Ausbeute an anionisch gebundenem Wasserstoff: 5,0 g 80-proz. Lithiumhydrid entsprechen 4,0 g (0,503 Mol) reinem Lithiumhydrid. Diese entbinden beim Zersetzen mit Wasser 11200 ml Wasserstoff unter Normalbedingungen. Das Reaktionsprodukt entwickelt 9300 ml (29,0 g.321 ml/g). Die Differenz beträgt also 1900 ml. Das diesem Volumen entsprechende Lithiumhydrid ist nicht durch Zersetzung mit Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen verloren gegangen. Es hat sich nicht vollständig umgesetzt und ist beim Aufarbeiten durch Absaugen abgetrennt worden. Die Ausbeute, die sich auf den Hydridgehalt gründet, berechnet sich also zu 83% (9300 ml : 11200 ml). Die gleiche Überlegung gilt auch für den vorhergehenden Versuch, bei dem die Differenz zwischen berechnetem und gefundenem Hydridgehalt nicht einer Zersetzung, sondern einem unvollständigen Umsatz zugeschrieben werden muß.

Doppelte Umsetzung von Natriumtrimethoxyborhydrid und Calciumchlorid in Dimethylformamid

12,8 g Natriumtrimethoxyborhydrid (Hydridgehalt 163 ml/g) werden in 100 ml Dimethylformamid gelöst. Dazu läßt man eine Lösung von 5,5 g des käuflichen wasserfreien Calciumchlorids im Laufe einer Stunde unter Rühren bei Raumtemperatur tropfen. Nach einstündigem Stehen wird abzentrifugiert (20 Minuten, 3000 Umdrehungen). Nach dem Abdekantieren wird der feste Bodensatz in 50 ml Dimethylformamid aufgeschlämmt und nochmals zentrifugiert. Nach dem Abdekantieren wird er vom noch anhaftenden Dimethylformamid im Wasserstrahlvakuum auf einem Wasserbad von 60 - 70° befreit. Ausbeute: 12,7 g.

Die vereinigten Dimethylformamidlösungen werden bei 0,5 Torr und auf einem Wasserbad, dessen Temperatur 50° nicht übersteigen soll, eingedampft und dann mehrere Stunden getrocknet. Ausbeute: 2,5 g.

Analyse:

Einwaage: 45,4 mg 743 Torr, 19°C

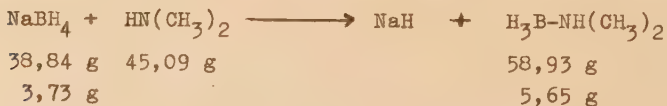
entbundenes Wasserstoffvolumen: 26,0 ml = 23,6 ml_{red.} = 521 ml/g.

Die vollständige Wasserstoffentwicklung ist erst nach 15 Minuten abgeschlossen. Dies ist ein Hinweis, daß auch in diesem Produkt N,N-Dimethylborazane enthalten sind. Vielleicht handelt es sich hierbei um Borazane, denen ein Methoxyborin zugrundeliegt.

Darstellung von N,N-Dimethylborazan

5,5 g des käuflichen wasserfreien Calciumchlorids und 4,5 g 83-proz. Natriumboratan werden in 300 ml Dimethylformamid gelöst. Diese Lösung wird in einem 400 ml fassenden Kutscher-Steudel über Nacht mit 250 ml Cyclohexan extrahiert. Das Dimethylformamid wird dabei gut handwarm. Am nächsten Morgen ist etwa die Hälfte des Dimethylformamids im Siedekolben. Im Scheidetrichter wird das Dimethylformamid vom Cyclohexan getrennt. Das Cyclohexan wird im Wasserstrahlvakuum bei 50° entfernt. Die Dimethylformamidlösung wird bei 0,5 Torr ebenfalls auf einem Wasserbad von 50° eingedampft. Der Vorlagekolben wird mit Eis gekühlt, was aber nicht verhindert, daß ein Teil des Lösungsmittels erst in der Kühlfalle der Ölpumpe kondensiert wird. Die schmierigen Rückstände dieser Destillationen werden vereinigt und bei 10⁻³ Torr aus einem Wasserbad von 60° sublimiert, bis nichts mehr übergeht, was etwa zwölf Stunden dauert. Das sublimierte Produkt wandert in Richtung des Druckgefälles und befindet sich keineswegs an der Spitze des Kühlfingers, sondern muß von Zeit zu Zeit von dessen oberem Rand abgeschabt werden. Der nicht sublimierbare Anteil enthält Natriumboratan.

Ausbeute 1,0 g (17,7%, berechnet nach folgender Gleichung)



Die Ausbeute ist sicherlich größer, da sowohl beim Abdestillieren des Dimethylformamids als auch beim Sublimieren Verluste eintreten.

Analyse:

Einwaage: 15,25 mg 739 Torr, 17°

Man muß konz. Salzsäure fünfzehn Minuten unter häufigem Umschütteln einwirken lassen.

entbundenes Wasserstoffvolumen: 19,5 ml = 17,85 ml_{red.}
= 0,797 mg H⁻
= 5,23%

Einwaage: 131,0 mg

Man gibt 20,15 ml n/20 HCl vor und erwärmt dann anschließend eine halbe Stunde auf 70 - 80°. Nach dem Abkühlen wird mit n/20 NaOH gegen Methylrot zurücktitriert. Nach Zusatz von Mannit wird unter Eiskühlung und geringem Umschütteln der Gehalt an Bor mit n/20 Lauge gegen Phenolphthalein bestimmt.

Verbrauch an n/20 HCl : 4,55 ml = 10,23 mg Dimethylamin
= 78,2%

" " n/20 NaOH: 4,6 ml = 2,495 mg Bor = 18,98%

1 ml n/20 HCl entspricht 2,254 mg Dimethylamin.

Katalytische Reduktionen mit Natriumhydrid und Bor-säuretri-t-butylester im Dimethyl-(abgekürzt D) bzw. Diäthyl-(abgekürzt DÄ) Äther des Diglykols

4 ml (14 mMol) Tri-t-butylborat werden zusammen mit 4,5 g (185 mMol) Natriumhydrid und 60 ml DÄ in einen 250 ml Dreihalskolben gefüllt, der mit Schlifführer, Rückflußkühler mit aufgesetztem Trockenrohr und Gaseinlaßrohr versehen ist. In einem Ölbad erhitzt man auf 150°. Dabei wird langsam eingetrockneter Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet. Im Laufe von dreieinhalb Stunden werden 15,0 g (141 mMol) Benzaldehyd, gelöst in 25 ml DÄ, zugetropft. Das Lösungsmittel wird dann auf einem Wasserbad von 70° und bei 0,1 Torr so vollständig, wie es unter diesen Bedingungen möglich ist, entfernt.

Der feste dunkle Rückstand wird mit 150 ml verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 80 ml Äther ausgeschüttelt. Zur Entfernung der Benzoesäure werden die vereinigten Ätherlösungen zweimal

mit je 20 ml verdünnter Lauge ausgeschüttelt und dann mit wenig Wasser nachgespült. Nach dem Entfernen des getrockneten Äthers wird der Rückstand bei 10 Torr mit Hilfe einer 15 cm langen Kolonne, die einen Kolonnenkopf zur Rücklaufregulierung trägt, mehrere Male destilliert. Dies ist unbedingt notwendig, da noch DÄ vorhanden ist, der bei 10 Torr zwischen 75° und 78° übergeht. Der Benzylalkohol wird zwischen 90 und 93° aufgefangen. Ausbeute 10,2 g (67%).

Aus dem alkalischen Auszug wird durch Ansäuern, kurzem Stehen im Eisbad und Absaugen die Benzoesäure isoliert. Ausbeute an getrocknetem Rohprodukt: 4,0 g (23,5%).

Reduktion mit Lithiumhydrid, aber ohne Ester

Es wird die gleiche Apparatur wie beim obigen Versuch verwendet, nur werden hier alle Komponenten von vornherein vereinigt. 15,0 g (141 mmol) Benzaldehyd werden mit 1,6 g (201 mmol) Lithiumhydrid in 100 ml DÄ auf 150° erhitzt. Nach fünf Stunden wird das Lösungsmittel bei 0,1 Torr auf einem Wasserbad von 80° entfernt. Der halbfeste Rückstand (Benzylbenzoat) wird dreimal mit je 100 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge werden zweimal mit je 40 ml verd. Sodalösung entsäuert. Nach dem Abdampfen des mit Natriumsulfat getrockneten Äthers wird der Rückstand bei 10 Torr fraktioniert destilliert.

bis 87°: 3,5 g, bestehend aus 1,3 g Benzylalkohol,
2,2 g DÄ,

87-95° : 2,5 g, diese Fraktion besteht zur Hauptsache
aus Benzylalkohol.

170-174°: 8,5 g Benzylbenzoat (40 mmol).

Die bis 87° aufgefangene Flüssigkeit ist ein Gemisch aus Benzylalkohol und DÄ. Der Alkohol wird darin bestimmt, indem eine Lithiumaluminiumhydrid enthaltende Tetrahydrofuranlösung mit einem aliquoten Teil dieser Fraktion zersetzt wird und der Wasserstoff volumetrisch bestimmt wird.

1 Mol Wasserstoff entspricht 1 Mol Benzylalkohol.

Insgesamt sind also 3,8 g (35 mMol) Benzylalkohol entstanden.

Aus dem alkalischen Auszug erhält man 1,7 g (13,9 mMol) Benzoesäure.

Einwirkung von Lithiumhydrid und Tri-t-butylborat auf Cyclohexanon

Die apparative Anordnung ist die gleiche wie bei den vorhergehenden Versuchen. An das Trockenrohr des Rückflußkühlers ist ein Peligotrohr angeschlossen. 15,0 g (153 mMol) Cyclohexanon, gelöst in 25 ml DÄ, läßt man im Laufe von 4,5 Stunden zu dem 150° heißen Reaktionsgemisch tropfen, das aus 1,75 g (220 mMol) Lithiumhydrid, 4,5 ml Tri-t-butylborat und 100 ml DÄ besteht. Bei jedem Tropfen, der in die heiße Reaktionslösung fällt, entweichen Gasblasen durch das aufgesetzte Peligotrohr. Das Reaktionsgemisch färbt sich gelb. Das Lösungsmittel wird im Vakuum einer Ölpumpe abgezogen. Der feste Rückstand wird mit 130 ml verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die wässrige Phase wird siebenmal mit je 80 ml Äther extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird der Äther abgedampft und der Rückstand destilliert.

10 Torr	60 - 75°	2,5 g (DÄ, Cyclohexanon, Cyclohexanol)
10 Torr	140(147)160°	2,0 g Cyclohexyliden-Cyclohexanon
2 Torr	179 - 180°	7,5 g Dicyclohexyliden-Cyclohexanon
		<u>1,0 g Rückstand</u>
		13,0 g

Der Anteil, der scharf zwischen 179 und 180° siedet, wird zur Verbrennung gegeben.

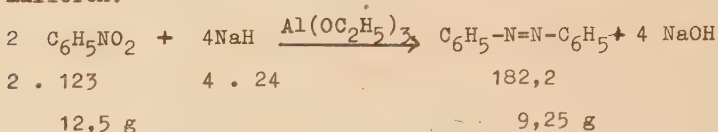
$C_{18}H_{26}O$ Mol.-Gew.: 258,41

gef.:	C 83,37	ber:	C 83,67
	H 10,13		H 10,13

Der Berechnung wird das Dicyclohexyliden-Cyclohexanon zugrunde gelegt, das durch zwei Aldolkondensationen aus drei Molekülen Cyclohexanon hervorgeht.

Reduktion von Nitrobenzol mit Natriumhydrid und katalytischen Mengen Aluminiumäthylat

Der stöchiometrische Umsatz ist folgendermaßen zu formulieren:



Apparatur wie bei den anderen Versuchen.

6,4 g (0,267 Mol) Natriumhydrid werden mit 6,0 g (0,037 Mol, 18%) Aluminiumäthylat in 100 ml Glykoldimethyläther zum Sieden gebracht. Dazu läßt man im Laufe von vier Stunden 12,5 g (0,102 Mol) Nitrobenzol, gelöst in 40 ml Glykoldimethyläther, tropfen. Die Farbe des Reaktionsgemisches geht allmählich in ein tiefes Rot über. Das Lösungsmittel wird bei gebrochenem Vakuum abgezogen. Der schwarzrote Rückstand wird durch Eintragen in 150 ml Wasser zersetzt. Das Azobenzol wird daraus durch Wasserdampfdestillation gewonnen. Insgesamt werden 1,2 Liter Wasser gesammelt. Ausbeute: 4,0 g (43,3%) Smp. 68°.

Katalytische Reduktion von Benzaldehyd mit Natriumhydrid im Autoklaven

In einen 500 ml fassenden Schüttelautoklaven werden rasch 26,5 g (0,25 Mol) Benzaldehyd, 7,4 g Natriumhydrid (0,308 Mol), 6,0 g (0,026 Mol) Tri-t-butylborat und 250 ml Tetrahydrofuran gefüllt. Es wird zwölf Stunden bei 137° geschüttelt, wobei der Druck auf 14 atü ansteigt. (Dampfdruck des Tetrahydrofurans bei dieser Temperatur 9 at). Nach dem Abkühlen zeigt das Manometer noch einen Überdruck von 7 atü an. Die braune Lösung wird von dem geringen Bodensatz an Natriumhydrid abdekantiert und auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wird durch Gießen auf 100 g Eis zersetzt und mit 100 ml verd. Schwefelsäure angesäuert. Die wässrige Phase wird sechsmal mit insgesamt 500 ml Äther extrahiert. Die ver-

einigten Ätherlösungen werden dreimal mit je 20 ml verd. Lauge und dann mit 30 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Vertreiben des mit Natriumsulfat getrockneten Äthers erhält man durch eine Vakuumdestillation folgende Fraktionen.

10 Torr	90 - 94°	14,5 g (0,134 Mol)	Benzylalkohol	53,6%
10 "	190 - 205°	6,5 g		
		<u>2,0 g</u>	Rückstand	
		23,0 g		

Die Fraktion zwischen 190 und 205° erstarrt teilweise im Liebigkühler und wird mit dem Föhn in die Vorlage getrieben. Ein Teil davon wird zweimal aus Diisopropyläther umkristallisiert. Smp. 100 - 115°, unscharf.

Nach zweieinhalbstündigem Trocknen bei 0,2 Torr und 70° wird diese Substanz zur Verbrennung gegeben.

Hydrobenzoin	$C_{14}H_{14}O_2$	Mol.-Gew.	214,3
gef:	C 78,47	ber: C	78,21
	H 6,59	H	6,44

Die alkalischen Auszüge geben beim Ansäuern nur eine schwache Fällung.

Reaktion von Benzaldehyd mit Natriumhydrid ohne Ester-
zusatz, aber mit aufgepreßtem Kohlendioxyd

26,5 g (0,25 Mol) Benzaldehyd werden mit 8,0 g (0,33 Mol) Natriumhydrid und 300 ml Tetrahydrofuran rasch in den trocknen Autoklaven gefüllt. Der über der Flüssigkeit stehende Gasraum wird durch mehrmaliges Aufpressen und Entlüften mit Kohlendioxyd gespült. Schließlich wird mit einem Kohlendioxyddruck von 50 atü aufgeheizt. Das Manometer zeigt bei 145° bzw. 165° einen Überdruck von 110 bzw. 130 atü. Nach 16-stündigem Schütteln in diesem Temperaturbereich läßt man abkühlen, wobei der Druck wieder auf 50 atü sinkt. Nach dem vorsichtigen Entlüften wird der teilweise verkohlte Inhalt abgesaugt. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand mit 100 g Eis zersetzt. Man extrahiert die wässrige Phase viermal mit je 80 ml Äther. Die ausgeschüttelte wässrige Phase

wird angesäuert, wobei ein Niederschlag auftritt, der nach dem Sammeln und Trocknen 1,0 g wiegt und einen Festpunkt von 122° besitzt (Benzoessäure).

Nach dem Vertreiben des mit Natriumsulfat getrockneten Äthers wird der flüssige Rückstand destilliert.

10 Torr $70 - 90^{\circ}$ 2,0 g (Benzaldehyd, Benzylalkohol)
0,3 " $125(127)128^{\circ}$ 10,7 g

Die hochsiedende Fraktion wird zur Verbrennung gebracht.

Benzylbenzoat $C_{14}H_{12}O_2$ Mol.-Gew. 212,3

gef: C 79,31%
 H 5,84%

ber: C 79,22%
 H 5,70%

Reduktion von Acetophenon mit Natriumhydrid und Bor-
säuretri-t-butylester im Autoklaven

1) 30,0 g (0,25 Mol) Acetophenon, 10,0 g (0,043 Mol) Ester, 8,4 g (0,35 Mol) Natriumhydrid werden zusammen mit 250 ml Glykoldimethyläther in den Autoklaven gebracht, wobei nach 10 bis 20 Sekunden eine unter Umständen stürmisch verlaufende Wasserstoffentwicklung eintritt, die mit einer Erwärmung des Autoklaven und Braunfärbung verbunden ist. Es wird dreieinhalb Stunden bei 180° geschüttelt, wobei das Manometer einen Überdruck von 17 atü anzeigt. Dieser geht beim Abkühlen auf drei atü zurück. Das Lösungsmittel wird auf einem siedenden Wasserbad entfernt und der Rückstand durch vorsichtiges Gießen auf 150 g Eis zersetzt, wobei noch eine schwache Wasserstoffentwicklung stattfindet. Es wird viermal mit je 80 ml Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Entfernen des Äthers erhält man folgende Fraktionen:

14 Torr 20,0 g $90 - 95^{\circ}$
 3,0 g Rückstand
 23,0 g

Das Destillat ist ein Gemisch aus Acetophenon und Phenylmethylcarbinol. Das Keton wird nach der Methode von

Stillmann und Reed bestimmt. Diesem Verfahren liegt die Ermittlung der Hydroxylaminzahl zugrunde. Diese ist definiert als die Anzahl mg KOH, die äquivalent sind dem Hydroxylamin, das benötigt wird, um ein mg des Ketons zu oximieren. Nach $RR'CO + NH_2OH.HCl \rightarrow$



wird eine äquivalente Menge Salzsäure bei der Kondensation des Ketons mit dem Oxim frei, so daß die Hydroxylaminzahl dem Molekulargewicht mal Zahl der CO-Gruppen proportional ist.

Einwaage: 90,5 mg

Verbrauch an n/20 HCl : Blindwert: 62,3 ml

" " n/20 HCl : Testwert: 52,7 ml
9,6 ml

Ausrechnung: $\frac{9,6 \cdot 0,05 \cdot 56,1}{90,5} = 0,298$

theor. Hydroxylaminzahl: $\frac{56,1}{122,16} = 0,467$

%-Gehalt an Acetophenon: $\frac{0,298}{0,467} \cdot 100 = 63,9\%$

%-Gehalt an Phenylmethylcarbinol: 36,1%

Gesamtprozentgehalt an Phenylmethylcarbinol:

$36,1 \cdot \frac{20,0}{30,0} = 24,1\%$

Ein Teil des Rückstandes wird aus Methanol/H₂O 4:1 umkristallisiert. Fp. 114° (unscharf). Er wird nach dem Trocknen zur Verbrennung gegeben.

2,3-Diphenylbutan C₁₆H₁₈ Mol.-Gew. 210,3

gef:	C 91,54%	ber:	C 91,37%
	H 8,32%		H 8,63%

2) 30,0 g (0,25 Mol) Acetophenon werden mit 0,6 g (0,026 Mol) Ester, 10,6 g (0,44 Mol) Natriumhydrid und 250 ml Tetrahydrofuran in den Autoklaven gefüllt. Auch hier tritt nach kurzer Zeit eine heftige Reaktion ein. Man hält unter Schütteln 12 Stunden bei 180°. Nach dem Abkühlen und Öffnen wird das Tetrahydrofuran auf einem

siedenden Wasserbad entfernt. Der noch NaH-haltige Rückstand(!) wird durch vorsichtiges Gießen auf Eis zersetzt. Die wässrige Phase wird siebenmal mit insgesamt 500 ml Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Vertreiben des Äthers wird destilliert.

10 Torr	80 - 95° :	23,0 g
0,4 "	120-126° :	2,0 g
	Rückstand:	<u>3,0 g</u>
		28,0 g

In der niedrig siedenden Fraktion wird der Gehalt an Acetophenon quantitativ bestimmt.

Einwaage: 72,1 mg

Verbrauch an n/20 HCl	Blindwert:	44,5 ml
" " n/20 HCl	Testwert:	<u>36,9 ml</u>
		7,4 ml

Hydroxylaminzahl: $\frac{7,6 \cdot 0,05 \cdot 56,1}{72,1} = 0,296$

%-Gehalt: $\frac{0,296}{0,467} \cdot 100 = 63,4\%$

%-Gehalt an Phenylmethylcarbinol: 36,6%

Gesamtausbeute an " : $36,6 \cdot \frac{23,0}{30,0} = 28,1\%$

Aus diesem Gemisch von Alkohol und Keton wird das 3,5-Dinitrobenzoat des Alkohols dargestellt. Fp. 95-96°, angegeben 95°.

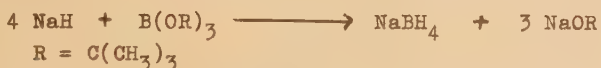
Reduktion von Cyclohexanon mit Natriumhydrid bei Gegenwart katalytischer Mengen Borsäuretri-*t*-butylester

24,5 g (0,25 Mol) Cyclohexanon, 6,0 g (0,026 Mol) Ester, 18,0 g (0,75 Mol) Natriumhydrid werden zusammen mit 300 ml Tetrahydrofuran in den Autoklaven gebracht. Beim Zusammengeben der Komponenten ist nur eine sehr schwache Wasserstoffentwicklung wahrnehmbar. Jedoch zeigt das Manometer bereits beim Aufheizen einen starken Druckanstieg.

110° : 35 atü

150° : 50 atü.

Es wird über Nacht bei 150° geschüttelt. Nach dem Abkühlen sinkt der Druck auf 30 atü. Man erhält eine farblose, stark NaH-haltige Dispersion, deren Oberfläche sich in Berührung mit Luft gelb färbt. Man zersetzt durch sehr vorsichtiges Gießen auf 200 g Eis, nachdem zuvor die Hauptmenge des Tetrahydrofurans auf einem siedenden Wasserbad entfernt wird. Die alkalische Lösung wird viermal mit je 80 ml Äther ausgeschüttelt. Überraschenderweise zeigt sich, daß die wässrige, extrahierte Phase ein wasserbeständiges Boranat enthält. Es ist offenbar Natriumborant nach folgender Gleichung entstanden:



Diese Reaktion wurde bereits bei der Umsetzung von Natriumhydrid mit Tri-t-butylborat vermutet. Daß es sich bei diesem wasserbeständigen Hydrid nicht um das Natriumtri-t-butoxyborhydrid handeln kann, geht daraus hervor, daß dieses durch Wasser vollständig zersetzt wird.

4 ml der wässrigen Phase entbinden beim Zersetzen mit Säure 15,4 ml Wasserstoff bei 18° und 736 Torr, dies entspricht unter Normalbedingungen 14,0 ml. Da das Volumen der wässrigen Phase 210 ml beträgt, ergibt sich die Gesamtmenge des anionisch gebundenen Wasserstoffs zu 735 ml. Da ein Mol Tri-t-butylborat nach der obigen Gleichung vier Mole Hydrid bindet, müssen 0,026 Mol Ester 0,104 Mol Hydrid geben, gefunden werden aber nur 0,0328 Mol = 735 ml. Dies sind 31,5%. Es haben also rund 2 g (1/3) des eingesetzten Esters mit Natriumhydrid unter Bildung des Natriumborats reagiert. Daraus ergeben sich einige Folgerungen.

1) Es gibt also eine Nebenreaktion, die den Ester verbraucht und dadurch seine katalytische Wirksamkeit herabsetzt. Das entstehende Natriumborant ist in Tetrahydrofuran unlöslich und zeigt deshalb darin auch keine Reduktionswirkung. Daß es bei 150° das Natriumenolat

des Cyclohexanons reduziert, ist äußerst unwahrscheinlich. Es ist klar, daß mit zunehmender Reaktionsdauer der gesamte Ester unter Bildung des Natriumborats verbraucht wird, zumal auch das im Überschuß vorhandene Natriumhydrid nach dem Massenwirkungsgesetz diesen Umsatz begünstigen muß. Bei der Reaktion zwischen Lithiumhydrid und Tri-*t*-butylborat wird die Bildung von Lithiumborat bewiesen (Seite 20).

2) Man könnte nun auch vermuten, daß bei diesem Verfahren die Reduktion nur zu einem geringen Teil im Autoklaven stattfindet, sondern vor allem beim Aufarbeiten in der wässrigen Phase, wobei aus dem Enolat das Keton in Freiheit gesetzt wird und auch das Natriumborant ein für die Reduktion geeignetes Lösungsmittel vorfindet. Denn würde sich der gesamte Borsäureester mit dem Natriumhydrid verbinden, so betrüge seine Wirksamkeit nicht 20%, sondern 80%. Diese Vermutung wird dadurch ausgeschaltet, daß bei einem sonst unter den gleichen Bedingungen durchgeführten Versuch folgende Änderungen bei der Aufarbeitung vorgenommen werden. Die Reaktionslösung wird vor dem Eindampfen abgesaugt, wodurch das Natriumborant wegen seiner Unlöslichkeit in Tetrahydrofuran abgetrennt wird. Nach dem Entfernen des Tetrahydrofurans wird der Rückstand mit einem Gemisch aus Eis und Säure zersetzt. Die Ausbeute bei beiden Versuchen ist fast die gleiche, was nun sicher beweist, daß die Reduktion im Autoklaven stattfindet.

Die vereinigten ätherischen Auszüge werden nach dem Trocknen mit Natriumsulfat eingedampft. Bei 10 Torr und einer Wasserbadtemperatur von 40° geht bis 36° eine Fraktion aus Xylol, das aus dem xylolfeuchten Natriumhydrid stammt, und Cyclohexanon über. Bei sorgfältig geleiteter Destillation sinkt die Temperatur des Thermometers ab. Durch Erwärmen des Wasserbades auf 60 - 65° erhält man eine Fraktion, die zwischen 40 und 60° übergeht. Sie enthält Cyclohexanon und Cyclohexanol (8,0 g). Im Bereich zwischen 60 und 65° wird der Alkohol aufgefangen, der teilweise im Kühler auskristallisiert (11,4 g). Der Siedekolben enthält kaum einen Rückstand.

In der Fraktion, die zwischen 40 und 60° übergeht, wird das Cyclohexanon quantitativ bestimmt.

Einwaage: 77,7 mg

Blindwert: 49,1 ml n/20 HCl

Testwert: $\frac{41,5 \text{ ml}}{7,6 \text{ ml}}$ " "

Ausrechnung:

Hydroxylaminzahl: $\frac{7,6 \cdot 0,05 \cdot 56,1}{77,7} = 0,273$

theor. Hydroxylaminzahl: $\frac{56,1}{98,14} = 0,573$

%-Gehalt an Cyclohexanon: $\frac{0,273}{0,573} \cdot 100 = 47,7 \%$

%-Gehalt an Cyclohexanol: 52,3 %

52,3 % von 8,0 g betragen 4,18 g. Somit ergibt sich die Gesamtausbeute an Alkohol zu 11,4 g 4,2 g = 15,6 g (62,5%).

Der Alkohol aus dieser Zwischenfraktion wird durch sein 3,5-Dinitrobezoat qualitativ nachgewiesen. Fp. 112° (angegeben 112°).

Reduktion des Natriumenolats von 2-Methylcyclohexanon-1 mit Natriumhydrid und Ester

Darstellung des Enolats:⁵⁰⁾ 30,0 g (0,268 Mol) Methylcyclohexanon, 7,2 g (0,3 Mol) Natriumhydrid werden zusammen mit 150 ml getrocknetem Äther in einem 250 ml Dreihalskolben drei Tage bei Raumtemperatur unter getrocknetem und von Sauerstoff befreiten Stickstoff gerührt. Zur Vervollständigung der Enolatbildung wird dann noch vier Stunden im schwachen Sieden gehalten. Der Äther wird abgezogen und der Rückstand in 50 ml trockenem Benzol aufgeschlämmt und rasch abgesaugt. Auf der Nutsche wird viermal mit wenig Benzol nachgewaschen. Das Filtrat enthält noch etwas Keton.

50) R.B. Woodward und T. Singh J. Am. Chem. Soc. 72, 494 (1950)

Das Enolat wird zusammen mit 8,0 g (0,33 Mol) Natriumhydrid, 6,2 g (0,027 Mol) Ester und 350 ml Tetrahydrofuran in den Autoklaven gefüllt. Er wird über Nacht bei 150° geschüttelt. Das Manometer des erkalteten Autoklaven zeigt einen Druck von 5 atü an. Nach dem Abdestillieren des Tetrahydrofurans wird der Rückstand vorsichtig mit 150 g Eis zersetzt. Es ist noch sehr viel Natriumhydrid vorhanden. Die stark alkalische Lösung wird achtmal mit je 80 ml Äther ausgezogen. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit wenig Wasser nachgespült. Der Äther wird mit Natriumsulfat getrocknet und dann abgedampft. Der flüssige Rückstand wird destilliert. Bei 10 Torr gehen zwischen 48 und 65° 19,8 g über. Es bleibt kein Rückstand.

Gehaltsbestimmung des Ketons:

Einwaage: 84,5 g

Blindwert: 52,7 ml n/20 HCl

Testwert:	<u>43,1 ml</u>	"	"
	9,6 ml	"	"

Hydroxylaminzahl: $\frac{9,6 \cdot 0,05 \cdot 56,1}{84,5} = 0,319$

theor. " : $\frac{56,1}{112,16} = 0,50$

%-Gehalt an Keton: $100 \cdot \frac{0,319}{0,50} = 63,8\%$

%-Gehalt an Alkohol: 36,2%

Ausbeute an Alkohol: $0,362 \cdot 19,8 \text{ g} = 7,16 \text{ g}$ (0,064 Mol).

Die Ausbeute, bezogen auf das zur Enolatbildung verwendete 2-Methylcyclohexanon-1 beträgt 23,9%. Da aber die Enolatbildung bestimmt nicht hundertprozentig verläuft, erhöht sich die Gesamtausbeute.

Reduktion von Benzophenon mit Natriumhydrid und katalytischen Mengen Ester im Autoklaven

36,5 g (0,2 Mol) Benzophenon, 4,6 g (0,02 Mol) Tri-t-butylborat, 7,4 g (0,308 Mol) Natriumhydrid werden mit 250 ml Tetrahydrofuran in den Autoklaven gefüllt und 12 Stunden bei 130° geschüttelt. Nach dem Erkalten wird das Tetrahydrofuran abdestilliert und der Rückstand durch Gießen auf Eis zersetzt. Es wird soviel Eiswasser zugesetzt, bis sich das Reduktionsprodukt kristallinisch abscheidet. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion und Trocknen im Vakuumexsikkator wird aus Ligroin umkristallisiert.

Ausbeute: 26,0 g (0,141 Mol, 70,5%) Benzhydrol vom Fp. 69°. Die Mutterlauge enthält noch 2,0 g.

Reduktion des Benzanils mit Natriumhydrid und katalytischen Mengen Ester im Autoklaven

45,3 g (0,25 Mol) Benzanil, 5,75 g (0,025 Mol) Ester, 8,4 g (0,3 Mol) Natriumhydrid und 250 ml Tetrahydrofuran werden rasch in den Autoklaven gefüllt und fünf Stunden bei 150° geschüttelt. Nach dem Erkalten wird die rote Lösung, die etwas Natriumhydrid als Bodensatz enthält, im gereinigten Stickstoffstrom eingedampft. Der Rückstand wird durch Gießen auf 200 g Eis zersetzt. Dann wird mit verd. Salzsäure (Wasservolumen insgesamt 500 ml) angesäuert, wobei sich ein dicker Niederschlag abscheidet, der nach mehrstündigem Stehen im Eisbad abgesaugt wird. Das Filtrat wird bis auf 100 ml eingedampft. Dabei wird noch ein zweiter Anteil gewonnen, der nach der Vereinigung mit dem ersten aus 500 ml salzsaurem Wasser umkristallisiert wird. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man auch hier noch eine zweite Fraktion. Beide werden aber vereinigt, und dann im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute an Chlorhydrat: 45,5 g (83,3%). Ein kleiner Teil des Chlorhydrats wird in die freie Base verwandelt. Diese wird aus verd. Methanol umkristallisiert und getrocknet. Fp. 38° (angegeben 38°).

Die Verbrennung der freien Base gibt folgende Werte:

$C_{13}H_{13}N$	Mol.-Gew. 183,1		
gef:	C 84,75	ber:	C 85,20
	H 7,19		H 7,15

Reduktion von Cyclohexanonanil⁵¹⁾

40,0 g (0,23 Mol) Cyclohexanonanil, 7,7 g (0,32 Mol) Natriumhydrid werden mit 5,3 g (0,023 Mol) Tri-t-butylborat und 250 ml Tetrahydrofuran in den Autoklaven gefüllt und fünf Stunden bei 150° geschüttelt. Nach dem Erkalten wird die rote, noch etwas Natriumhydrid enthaltende Lösung im getrockneten Stickstoffstrom eingedampft. Der Rückstand wird mit Eis zersetzt und mit Salzsäure angesäuert (Wasservolumen 500 ml). Nach mehrstündigem Stehen in einem Eisbad wird abgesaugt und das Filtrat auf 100 ml eingeeengt. Der feste Anteil aus diesem Filtrat wird mit dem Erstkristallisat vereinigt und im Vakuumexsikkator auf einem Tonteller getrocknet. Ausbeute an Chlorhydrat: 44,0 g (91,5%).

Reduktionen mit Natriumtriisopropoxyborhydrid in überschüssigem Triisopropylborat

In einen 2 Liter Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Rührwerk und Tropfrichter versehen ist, füllt man rasch 1000 ml Triisopropylborat und 12,0 g (0,5 Mol) Natriumhydrid. Unter gelindem Sieden rührt man 24 Stunden, wobei die feste Substanz stark anschwillt. Der Reaktionsinhalt läßt sich aber noch gut rühren. Im Laufe einer halben Stunde werden 42,0 g (0,43 Mol) Cyclohexanon zugetropft. Zur Vervollständigung der Reduktion wird noch drei Stunden gerührt, wobei das Ölbad eine Temperatur von 140° anzeigt. Nach dem Abkühlen wird das Triisopropylborat im Wasserstrahlvakuum mit umgekehrt aufgesetzter Kapillare abgezogen (Sdp. 38°, 10 Torr).

51) Houben-Weyl, G. Thieme-Verlag, Stuttgart,
3. Auflage, 11/2, S. 80

Auf einem siedenden Wasserbad wird im Vakuum dann solange erhitzt, bis kein Ester mehr übergeht. 800 ml des Borsäuretriisopropylesters werden auf diese Weise wieder zurückgewonnen. Der feste weiße Rückstand wird mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt und über Nacht in einem 1 Liter fassenden Kutscher-Steudel mit 600 ml Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird mehrere Male mit wenig verd. Lauge ausgeschüttelt. Diese alkalischen Auszüge geben beim Ansäuern Borsäure. Der Äther wird nach dem Trocknen mit Natriumsulfat entfernt und der flüssige Rückstand destilliert. Man erhält folgende Fraktionen:

10 Torr	60° (65°) 70°	30,5 g Cyclohexanol (71%)
	140° - 152°	3,5 g
	Rückstand	<u>4,0 g</u>
		37,5 g

Reduktion von Acetophenon

In einem 2 Liter Dreihalskolben mit Schlifführer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 14,0 g (0,583 Mol) Natriumhydrid und 1,1 Liter Triisopropylborat 20 Stunden in einem Ölbad von 155° gerührt. Dann werden 56,0 g Acetophenon rasch zugetropft und anschließend wird noch drei Stunden unter Rühren bei gelindem Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt. Diese wässrige Phase wird in einem 1 Liter Kutscher-Steudel 16 Stunden mit 600 ml Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird mehrere Male mit wenig verd. Lauge ausgeschüttelt, wobei auch hier Borsäure beim Ansäuern ausfällt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Vertreiben des Äthers wird der flüssige Rückstand destilliert.

15 Torr	98,5° :	38,0 g Phenylmethylcarbinol (67%)
	Rückstand:	<u>9,5 g</u>
		47,5 g

L e b e n s l a u f

Ich wurde am 21. April 1933 in Auerbach/Opf. als Sohn des Volksschullehrers Clemens Jäger geboren und katholisch getauft. Im Jahre 1936 zogen meine Eltern nach Nürnberg. Von 1939 bis 1943 besuchte ich die Volksschule, von 1943 bis 1952 die Dürer-Oberschule in Nürnberg. Nach der Reifeprüfung begann ich das Studium der Chemie an der Universität Erlangen im Wintersemester 1952/53. Im Sommersemester 1956 legte ich die Diplom-Chemiker Vorprüfung ab. Ab Sommersemester 1956 bis zum Ende des Sommersemesters 1957 habe ich in Heidelberg studiert. Der Diplom-Chemiker Hauptprüfung unterzog ich mich an der Universität Erlangen im Januar 1958. In der Zeit vom Februar 1958 bis April 1960 befaßte ich mich mit der Durchführung dieser Arbeit unter der Leitung von Herrn Professor Dr. G. Hesse.

